

IChO 2008

Teorik sorular ve çözümler · Budapeşte, Macaristan · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2008/

Soru 1: Etiket hasar görmüş bir asit çözeltisi

Bir asidin seyreltik sulu çözeltisini içeren bir şişenin etiketi hasar görmüştü. Yalnızca derişimi okunabiliyordu. Yakında bir pH metre vardı ve hızlı bir ölçüm, hidrojen iyonu derişiminin etiketteki değere eşit olduğunu gösterdi.

1.1 On kat seyreltmenin ardından pH bir birim değiştiğine göre, çözeltide bulunmuş olabilecek dört asidin formüllerini yazınız.

1.2 Seyreltik çözeltinin sülfürik asit içermesi mümkün müdür?

Sülfürik asit: $pK_{a2} = 1.99$

☐ Evet ☐ Hayır

Evet ise, pH değerini hesaplayınız (ya da en azından tahmin etmeye çalışınız) ve işlem adımlarınızı gösteriniz.

1.3 Çözeltinin asetik asit içermesi mümkün müdür?

Asetik asit: $pK_a = 4.76$

☐ Evet ☐ Hayır

Evet ise, pH değerini hesaplayınız (ya da en azından tahmin etmeye çalışınız) ve işlem adımlarınızı gösteriniz.

1.4 Çözeltinin EDTA (etilendiamintetraasetik asit) içermesi mümkün müdür? Makul yaklaşımlar kullanabilirsiniz.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ Evet ☐ Hayır

Evet ise, derişimi hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Uygun dört örnek şunlardır: hidroklorik asit, HCl , Cl ; hidrobromik asit, HBr , Br ; hidroiyodik asit, HI , I ; ve nitrik asit, HNO_3 , $O=[N^+](O^-)_2$. pH bir birim artar.
- 1.2** Seyreltik sülfürik asit için **hayır**.
- 1.3 Evet.** $25^\circ C$ sıcaklıkta, $pH \approx 6.25$.

- **1.4 Evet.** $c(\text{EDTA}) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; buna karşılık gelen değer $pH \approx 2.15$ olur.

Çözüm

Asidin analitik derişimini C ile gösterelim ve $h = [\text{H}^+]$ olsun. Etiketdeki bilgi ve ölçüm şu eşitliği verir:

$$h = C.$$

Ek seyreltme koşulu **1.1**'e aittir. **1.2–1.4** kısımlarında başlangıçtaki eşitlik sınıdır.

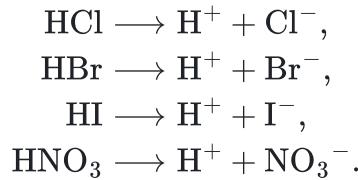
İdeal seyreltik çözelti dengelerini ve suyu içeren sayısal hesaplamalarda 25°C sıcaklıktaki standart değeri kullanalım:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Burada hidrojen iyonunun, H^+ , SMILES gösterimi $[\text{H}^+]$; hidroksit iyonunun, OH^- , $[\text{OH}^-]$; suyun, H_2O , ise o şeklindedir. H^+ gösterimi sulu ortamdaki protonu temsil eder; bu SMILES gösterimleri protonun hidratasyonunu betimlemez.

1.1 — Uygun dört asit

Kuvvetli bir monoproitik asit hemen hemen tamamen ayrışır. Cevaptaki dört örnek şu şekilde ayrışır:



Eşlenik bazlar klorür, $[\text{Cl}^-]$; bromür, $[\text{Br}^-]$; iyodür, $[\text{I}^-]$; ve nitrat, $[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ iyonlarıdır.

Suyun katkısı hem seyreltmeden önce hem de seyreltmeden sonra ihmal edilebilir olduğu sürece,

$$[\text{H}^+] \approx C, \quad [\text{H}^+]_{\text{seyreltilmiş}} \approx \frac{C}{10}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{seyreltilmiş}}}{[\text{H}^+]_{\text{başlangıç}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

Böylece dört asidin tümü, olağan kuvvetli asit yaklaşımı çerçevesinde gözlemleri sağlar.

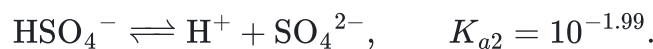
1.2 — Sülfürik asit

Sülfürik asidin, H_2SO_4 , SMILES gösterimi $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ şeklindedir. İyonları hidrojen sülfat, HSO_4^- , $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, ve sülfat, SO_4^{2-} , $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ iyonlarıdır.

Seyreltik bir çözeltide ilk ayrışma pratik olarak tamdır:



İkinci ayrışma da hidrojen iyonları üretir:



Ayrışmamış sülfürik asit ihmal edildiğinde kütle denkliği şöyledir:

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}],$$

elektriksel nötrlük ise şu eşitliği gerektirir:

$$h = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Çıkarma işlemi şu sonucu verir:

$$h - C = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] > 0.$$

Özellikle, ikinci ayrışmanın sıfırdan farklı ölçüde gerçekleşmesi sülfat ve ek hidrojen iyonları üretir. Bu nedenle bu seyreltik çözelti modelinde $h = C$ eşitliği sağlanamaz.

Hayır

1.3 — Asetik asit

Asetik asidin, CH_3COOH , SMILES gösterimi $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; asetatın, CH_3COO^- , SMILES gösterimi ise $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ şeklindedir.

İlgili dengeler şunlardır:



ve



Burada suyun otoiyonlaşmasını hesaba katmak zorunludur. Kütle ve yük denklilikleri şöyledir:

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

ve

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-].$$

$C = h$ koşulu uygulandığında,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

ve dolayısıyla

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = h - \frac{K_w}{h}.$$

Asit ayrışma ifadesinde yerine koyarsak,

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

şunu elde ederiz:

$$h^3 - K_w h - K_a K_w = 0.$$

$K_a = 10^{-4.76}$ için fiziksel anlamı olan pozitif kök şudur:

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

dolayısıyla

$$\text{pH} \approx 6.25.$$

Üçüncü dereceden denklemde $K_w h$ terimi ihmal edilerek kullanışlı bir tahmin elde edilir:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

buradan

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

Sayısal kök ayrıca şu değerleri verir:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

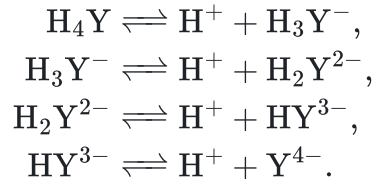
Böylece ayrışmamış asit derişimi hidroksit derişimine tam olarak eşit olur ve toplam hidrojen iyonu derişiminin analitik asit derişimine eşit olmasını sağlar.

Evet

1.4 — EDTA

Etilendiamintetraasetik asidi H_4Y olarak yazalım. Geleneksel nötr yapısının SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ şeklindedir.

Ardışık dengeler şunlardır:



İyonların adları ve temsili SMILES gösterimleri şöyledir:

İyon	Adı	Temsili SMILES
H_3Y^-	Trihidrojen edetat	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}[\text{NH}^+](\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$
H_2Y^{2-}	Dihidrojen edetat	$[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{C}[\text{NH}^+](\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$
HY^{3-}	Hidrojen edetat	$[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$
Y^{4-}	Edetat	$[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$

EDTA'nın zwitteriyonik protonlanma mikro durumları vardır. Denge sembolleri, her protonlanma düzeyindeki toplam derişimi belirtir; verilen makroskopik pK_a değerleri tek bir proton yerleşimini belirlemez.

Başlangıçta üçüncü ve dördüncü ayrışmaları ve suyun otoiyonlaşmasını ihmal edelim; bu yaklaşımlar aşağıda kontrol edilecektir. Kütle denkliği şu hâle gelir:

$$C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

yük denkliği ise şöyledir:

$$h = [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

$h = C$ olduğundan, çıkarma işlemi şu sonucu verir:

$$[\text{H}_4\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

İlk iki ayrışma sabiti şu bağıntıları sağlar:

$$K_{a1} = \frac{h[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}.$$

Çarpıp yukarıdaki eşitliği kullanırsak,

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = h^2.$$

Dolayısıyla

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

$C = h$ olduğundan,

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

İhmal edilen ayrışmalar gerçekten de küçük ölçüde gerçekleşir:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

Ayrıca,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

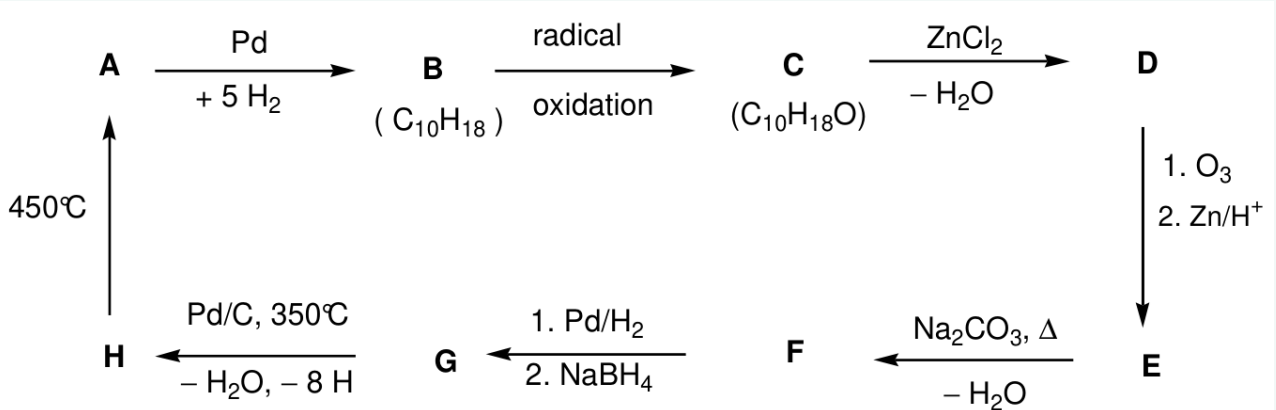
bu değer ihmal edilebilir. Dolayısıyla yaklaşım bütünüyle yeterlidir.

Evet

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bir aromatik hidrokarbondan A-H bileşiklerine

Aşağıdaki tepkime şemasında verilen bilgilere dayanarak **A - H** bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz (stereokimya beklenmemektedir):



İpuçları:

- A**, iyi bilinen bir aromatik hidrokarbondur.
- C**'nin hekzandaki çözeltisi sodyumla tepkimeye girer (gaz çıkışı gözlemlenebilir), ancak **C** kromik asitle tepkimeye girmez.
- ^{13}C NMR spektroskopisi, **D** ve **E**'nin yalnızca iki tür CH_2 grubu içerdiğini gösterir.

- E'nin bir çözeltisi sodyum karbonatla ısıtıldığında önce kararsız bir ara ürün oluşur; bu ara ürün dehidrasyon sonucunda F'yi verir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Soru 2 — A–H yapıları:

- **A:** Naftalin — c1ccc2ccccc2c1
- **B:** Dekalin (bisiklo[4.4.0]dekan) — C1CCC2CCCCC2C1
- **C:** Bisiklo[4.4.0]dekan-1-ol — OC12CCCCC1CCCC2
- **D:** Bisiklo[4.4.0]dek-1(6)-en — C1CCCC2=C1CCCC2
- **E:** Siklodekan-1,6-dion — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- **F:** Bisiklo[5.3.0]dek-1(7)-en-2-on — O=C1CCCCC2=C1CCC2
- **G:** Bisiklo[5.3.0]dekan-2-ol — OC1CCCCC2C1CCC2
- **H:** Azulen — C1=CC=C2C=CC=C2C=C1

İstendiği üzere stereokimya gösterilmemiştir. **H** için verilen SMILES, aromatik yapının bir Kekulé gösterimidir.

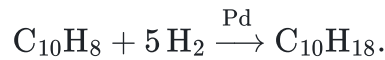
Çözüm

A ve B — aromatik hidrokarbon ve tam hidrojenasyon

Beş eşdeğer hidrojen katılmasıyla $C_{10}H_{18}$ elde edildiğine göre **A**'nın molekül formülü $C_{10}H_8$ 'dir. Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

Naftalin, iki halkası ve beş çift bağıyla bu yedi doymamışlık birimini karşılar. Tam hidrojenasyon, kaynaşmış iki altı üyeli halkayı koruyarak **B**'yi, yani dekalini verir:



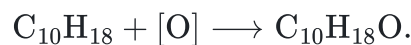
Aşağıdaki NMR ve ozonoliz ipuçları, bu karbon iskeleti seçimini doğrular; molekül formülü tek başına naftalini kesin olarak belirlemeye yetmez.

C — köprübaşında yükseltgenme

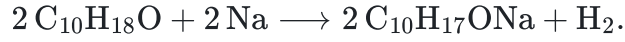
Hidrojen çıkışıyla birlikte sodyumla tepkimeye girmesi, bir alkol olduğunu gösterir. Kromik aside karşı dirençli olması, bunun hidroksil grubunu taşıyan karbonunda olağan alkol yükseltgenmesi için kullanılabilecek bir hidrojen bulunmayan bir **tersiyer alkol** olduğunu ortaya koyar.

Dekalindeki tek tersiyer karbon atomları, birbirine eşdeğer iki köprübaşı karbonudur. Dolayısıyla **C**, hidroksil grubu bir köprübaşında bulunan bisiklo[4.4.0]dekan-1-oldür.

Belirtilmemiş radikal yükseltgenin sağladığı bir oksijen atomu eşdeğerini $[O]$ ile gösterirsek dönüşüm şöyledir:



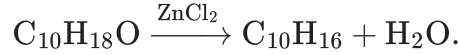
Sodyumla tepkimesi şöyledir:



Organik ürün sodyum bisiklo[4.4.0]dekan-1-olat, $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{C}_{12}\text{CCCCC1CCCC2}$; gaz ise hidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$ 'dir.

D — dehidrasyon ve simetri ipucu

Çinko klorür dehidrasyonu kolaylaştırır:



Bir köprübaşından hidroksil grubunun, diğerinden ise hidrojenin ayrılması, **iki altı üyeli halkanın ortak bağı boyunca** bir çift bağ oluşturur. Böylece **D**, bisiklo[4.4.0]dek-1(6)-endir.

Bu yerleşim, NMR gözlemini açıklar. Sekiz metilen karbonu, tam olarak iki eşdeğerlik kümesine ayrılır:

- Bir alken karbonuna doğrudan komşu olan dört metilen karbonu.
- Bir konum daha uzakta bulunan diğer dört metilen karbonu.

Bir köprübaşı karbonuyla komşu bir köprübaşı olmayan karbon arasındaki çift bağ, bu simetriyi bozardı.

E — indirgen ozonoliz

Ozonoliz, **D**'nin ortak çift bağına parçalar. Alken karbonlarının hiçbirisi hidrojen taşımadığından her ikisi de keton karbonillerine dönüşür.

Ortak bağı kopmasıyla, on karbonlu dış çevre tek bir halka olarak kalır. Karbonil grupları 1 ve 6 konumlarında yer alır; bu da **E**'nin siklodekan-1,6-dion olduğunu gösterir.

Asidik ortamda çinkoyla yapılan son işlem de dahil edildiğinde, denkleştirilmiş net tepkime denklemi şöyledir:



NMR ipucu yine sağlanır: karbonil gruplarına komşu dört metilen grubu birbirine eşdeğerdir ve diğer dördü ikinci bir eşdeğerlik kümesi oluşturur.

F — molekül içi aldol kondenzasyonu

E'nin halkasını, karbonil karbonları C1 ve C6 olacak biçimde numaralandıralım. Bazik koşullarda C2'de enolat oluşumu, bu karbonun C6 karbonil karbonuna saldırmasını sağlar. Karbonilin π elektronları oksijene kayar ve protonlanmayla bir hidroksil grubu oluşur.

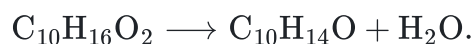
Yeni C2–C6 bağı şunları oluşturur:

- Beş üyeli bir halka: C2–C3–C4–C5–C6.
- Yedi üyeli bir halka: C2–C1–C10–C9–C8–C7–C6.

Dolayısıyla kararsız aldol ara ürünü **7-hidroksibisiklo[5.3.0]dekan-2-on**, $\text{O}=\text{C}_{12}\text{CCCCC2}(\text{O})\text{C}_{12}\text{CCCC2}$ 'dir.

E'nin başlangıçtaki numaralandırmasına göre dehidrasyon, C6'daki hidroksil grubunu ve C2'deki bir hidrojeni uzaklaştırır. Böylece kalan karbonil grubuyla konjuge olan C2=C6 bağı oluşur. Oluşan enon **F**, yani bisiklo[5.3.0]dek-1(7)-en-2-ondur.

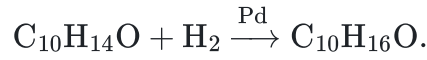
Toplam kondenzasyonun denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:



Böylece **F**'nin çift bağı, beş ve yedi üyeli halkalarının ortak kenarı boyunca yer alır; karbonil grubu ise yedi üyeli halkada, bu kenarın yanında bulunur.

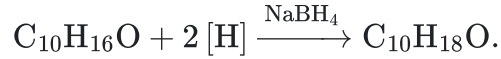
G — hidrojenasyon ve ardından karbonil indirgenmesi

Paladyum katalizli hidrojenasyon, **F**'nin alken grubunu indirger:



Ara ürün **bisiklo[5.3.0]dekan-2-on**, $\text{O}=\text{C1CCCCC2C1CCC2}$ 'dir.

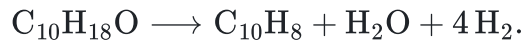
Ardından sodyum borohidür, ketonu sekonder bir alkole indirgeyerek **G**'yi, yani bisiklo[5.3.0]dekan-2-olü verir. Biçimsel bir hidrojen atomu indirgeme eşdeğerini $[\text{H}]$ ile gösterirsek,



Kaynaşmış beş ve yedi üyeli halkalardan oluşan karbon iskeleti, her iki adım boyunca da bozulmadan kalır.

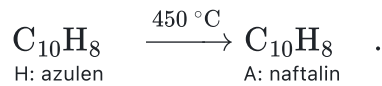
H — aromatikleşme ve A'ya dönüş

G'nin karbon üzerinde paladyum katalizörüyle ısıtılması, suyu ve dört hidrojen molekülüne eşdeğer sekiz hidrojen atomunu uzaklaştırır:



Ürün, kaynaşmış beş ve yedi üyeli halkaları korur ve beş çift bağ içerir. Dolayısıyla bu ürün **H**, yani delokalize on π elektronlu bir sisteme sahip, benzenoid olmayan aromatik bir hidrokarbon olan azulendir.

Son olarak, azulenin 450°C 'ye ısıtılması, karbon iskeletini naftalinin kaynaşmış iki altı üyeli halkasına dönüştüren bir yeniden düzenlenmeye yol açar:

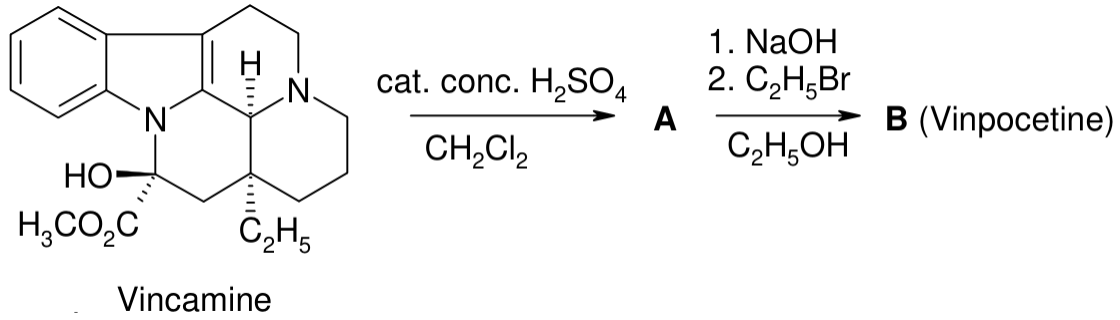


Bu, tepkime dizisini tamamlar ve yapı atamalarını doğrular.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Vinposetin ve metabolitleri

Vinposetin (Cavinton®, Calan®), Macaristan'da geliştirilen en çok satan özgün ilaçlardan biridir. Hazırlanması, *vinca minor* adlı sarılgı bitkiden izole edilen doğal bir öncü olan (+)-vinkamine ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$) dayanır. (+)-Vinkaminin vinposetine dönüşümü, aşağıda gösterilen iki basamakta gerçekleştirilir.



Tüm bileşikler (**A** ile **F** arasındaki bileşikler) enantiyomerik olarak saftır.

- **A**'nın elementel bileşimi şöyledir: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- **B**'nin 3 başka stereoizomeri vardır.

3.1 Ara ürün **A** ve vinposetin (**B**) için yapılar öneriniz.

Herhangi bir ilacın metabolizmasının incelenmesi, o ilaca ilişkin belgelerin önemli bir bölümünü oluşturur. Her biri vinposetinden (**B**) oluşan dört ana metabolit vardır: **C** ve **D**, hidroliz veya hidratasyon tepkimelerinde oluşurken **E** ve **F** yükseltgenme ürünleridir.

İpuçları:

- Metabolitlerin asitliği **C** >> **E** >> **D** sırasıyla azalır. **F**, asidik bir hidrojen içermez.
- **C** ve **E**'nin her birinin 3 başka stereoizomeri varken **D** ve **F**'nin her birinin 7 başka stereoizomeri vardır.
- **F**, beş halkalı bir zwitteriyondur ve **E** ile aynı elementel analiz sonucunu verir:
C 72.11 %, H 7.15 %, N 7.64 %, O 13.10 %.
- **B**'den **E** oluşumu elektrofilik bir mekanizma izler.
- **B**'den **D** oluşumu hem bölge seçici hem de stereoseçicidir.

3.2 **C**, **D**, **E** ve **F** metabolitlerinin her biri için olası bir yapı öneriniz!

3.3 **D**'nin bölge seçici oluşumunu ve özellikle alternatif bölge izomerinin oluşmamasını açıklayan bir **B** rezonans yapısı çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, verilen vinkamin yapısındaki korunan iki karbon stereomerkezini muhafaza eder.

• 3.1

A — Metil apovinkaminat (apovinkamin), $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$:

COC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

B — Vinposetin (etil apovinkaminat), $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.2

C — Apovinkaminik asit, $C_{20}H_{22}N_2O_2$:



D — Etil vinkaminat, $C_{22}H_{28}N_2O_3$, başlangıçtaki vinkamin için gösterilen alkol konfigürasyonu seçilerek:



E — 10-Hidroksivinposetin, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, olası bir fenolik yükseltgenme ürünü:

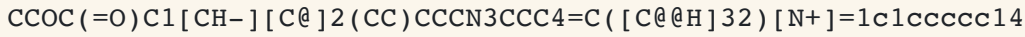


F — Vinposetin N-oksit, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, yükseltgenmiş üçüncül amin azotunda bir konfigürasyon seçilerek:



• 3.3

Vinposetin yük ayrışmalı enamin rezonans katkı yapısı:



Çizimde, indol azotu ile ester taşıyan alken karbonu arasındaki bağı çift bağa, başlangıçtaki alken bağını ise tek bağa dönüştürünüz; bu azotun üzerine pozitif yük, diğer alken karbonunun üzerine negatif yük yerleştiriniz. İskeletin geri kalanını ve karbon stereokimyasını koruyunuz.

Çözüm

3.1 — A ve B'nin belirlenmesi

Karbon, hidrojen, azot ve oksijen için sırasıyla 12.011, 1.008, 14.007, 15.999 g mol⁻¹ standart atomik molar kütleleri kullanıldığında, 100.00 g **A** örneği şu atom oranını verir:

$$n_C : n_H : n_N : n_O = \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ = 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2.$$

Dolayısıyla **A**'nın molekül formülü $C_{21}H_{24}N_2O_2$, molar kütlesi ise yaklaşık 336.44 g mol⁻¹'dir. Vinkamine göre bir su molekülü kaybetmiştir:



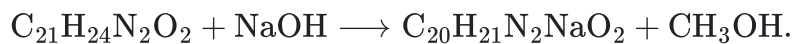
Başlangıçtaki (+)-vinkamin şu şekilde gösterilir:



Asit katalizli dehidrasyon, metil esteri taşıyan karbondan hidroksil grubunu ve komşu metilen karbonundan bir hidrojeni uzaklaştırır. Oluşan çift bağ bu iki karbon arasında yer alır. Böylece metil apovinkaminat olan **A** elde edilir.

Hidroksil taşıyan stereomerkez, alken oluştuğunda ortadan kalkar. Diğer iki karbon stereomerkezi konfigürasyonlarını korur.

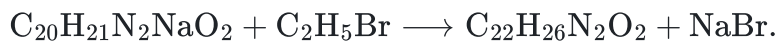
Ardından sodyum hidroksit, metil esteri hidroliz eder:



Ara ürün **sodyum apovinkaminattır**:



Karboksilat oksijeni bromoetanı alkilliyeerek etil ester **B'**yi oluşturur:



Sonuç olarak **B**, **etil apovinkaminat olan vinposetindir**. İki karbon stereomerkezi

$$2^2 = 4$$

stereoizomer verir; dolayısıyla belirtilen enantiyomer dışında üç stereoizomer daha vardır. Altı üyeli halkadaki endosiklik çift bağ, bağımsız bir geometrik izomer çifti oluşturmaz.

Çizim için köprübaşı hidrojenine ve etil grubuna uzanan başlangıçtaki kesikli bağları koruyunuz, alkol içeren bölümü alkenle değiştiriniz ve **B** için esterin metil grubunu etile dönüştürünüz.

Burada kullanılan küçük türler su O , sodyum hidroksit $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, metanol CO , bromoetan CCBr ve sodyum bromür $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ dür. Belirtilen katalizör ve çözücüler sülfürik asit $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, diklorometan ClCCl ve etanol CCO dür.

3.2 — C, D, E ve F'nin belirlenmesi

E ve **F**'nin ortak analiz sonucu şunu verir:

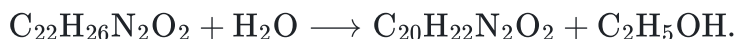
$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{E, F : C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3}, \quad M \approx 366.46 \text{ g mol}^{-1}.$$

Her biri, toplam hidrojen sayısı değişmeden **B'**'ye bir oksijen atomunun eklenmesiyle oluşur.

C: ester hidrolizi. Etil esterin hidrolizi apovinkaminik asidi verir:



Karboksilik asit grubu, **C**'nin neden en asidik metabolit olduğunu açıklar. Hidroliz iki karbon stereomerkezini değiştirmedikten toplam dört stereoizomer elde edilir.

D: alkenin hidratasyonu. Su katılması şu sonucu verir:



Hidroksil grubu, zaten indol azotuna ve ester grubuna bağlı olan alken karbonuna bağlanmalıdır. Komşu alken karbonu bir metilen grubuna dönüşür. Bu, **bir** yeni karbon stereomerkezi oluşturarak toplam stereomerkez sayısını üçe, dolayısıyla stereoizomer sayısını sekize çıkarır.

Seçilen **D**, etil vinkaminattır. Başlangıçtaki vinkamin gibi, metil esterin yerine etil ester koyarak çiziniz: hidroksil bağı gözlemciye doğru, ester bağı ise düzlemin arkasına doğru uzanır.

Hidroksilin diğer alken karbonuna yerleştirilmesi, başlangıçtaki alken karbonlarının **her ikisini de** stereojenik hâle getirirdi. Bu alternatif yapıda dört karbon stereomerkezi bulunurdu; bu da belirtilen sekiz stereoizomerle tutarsızdır.

E: aromatik hidroksilasyon. Asitliğin arada olması bir fenolü düşündürür. Elektrofilik aromatik hidroksilasyon, bir aromatik hidrojeni hidroksille değiştirirken bir oksijen atomu ekler; toplam hidrojen sayısı değişmez.

Olası yapılardan biri **10-hidroksivinposetindir**. Verilen çizimde hidroksili, indol azotuna doğrudan bağlı olan benzen halka kaynaşma karbonuna göre para konumundaki, sol üstte yer alan benzen karbonuna yerleştiriniz. Bu işlem yeni bir stereomerkez oluşturmaz; dolayısıyla **E**'nin dört stereoizomeri vardır.

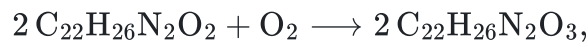
F: üçüncül aminin yükseltgenmesi. Doymuş üçüncül amin azotunun yükseltgenmesi, formal yükler taşıyan $N^+ - O^-$ bağlantısını içeren amin oksidi verir.

Bu yapı ataması, tüm özelliklerini açıklar:

- Hidrojen sayısını değiştirmeden bir oksijen atomu ekler.
- Beş halkanın tümünü korur.
- Net yükü sıfır olan bir zwitteriyondur.
- Hidroksil veya azota bağlı hidrojen oluşturmaz.
- Dört yüzlü amin oksit azotu, birbirinden ayırt edilebilen dört sübstitüente sahiptir ve konfigürasyonel olarak kararlı bir stereomerkez hâline gelir.

Böylece **F**'nin iki karbon stereomerkezi ve bir azot stereomerkezi vardır; bu da sekiz stereoizomer verir. Yukarıda verilen SMILES gösteriminde bu azot için *S* konfigürasyonu seçilmiştir.

Her iki yükseltgenme için de atom sayıları bakımından denkleştirilmiş biçimsel bir denklem şöyledir:



burada ürün, sırasıyla **E** veya **F**'dir. Bu, elementel bileşimdeki net değişimi ifade eder; soruda biyolojik yükseltgen belirtilmemiştir. Dioksijen $O=O$ ile gösterilir.

Yapı atamaları, stereokimyasal sayıları sağlar:

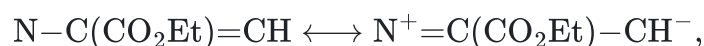
Bileşik	Karakteristik grup	Konfigürasyonel olarak kararlı stereomerkezler	Toplam stereoizomer sayısı
C	Karboksilik asit	2 karbon	4
D	Üçüncül alkol	3 karbon	8
E	Fenol	2 karbon	4
F	Üçüncül amin N-oksit	2 karbon + 1 azot	8

Asitlik sırası, eşlenik bazların kararlılaşmasından kaynaklanır: karboksilat, iki oksijen üzerindeki delokalizasyonla güçlü biçimde kararlılaşır; fenoksit aromatik delokalizasyonla kararlılaşır; alkolün alkoksiti ise benzer bir rezonans kararlılaşmasından yoksundur. Dolayısıyla



3.3 — Rezonans ve hidrasyonun bölge seçiciliği

Ester taşıyan alken karbonunu C_α , komşu alken karbonunu ise C_β olarak adlandıralım. İlgili yerel rezonans ilişkisi şöyledir:



burada halkanın geri kalan bağları örtük olarak kabul edilir.

Bir Kekulé gösteriminden başlayarak indol azotunun ortaklanmamış elektron çiftini C_α 'ya uzanan bağa, alkenin π -elektron çiftini ise C_β üzerine taşıyınız. Yük ayrışmalı katkı yapısının tamamı, **Cevaplar 3.3**'te verilen yapıdır.

Bu katkı yapısı, C_β 'nin alkenin elektronca zengin ucu olduğunu gösterir. Burada protonlanma, pozitif yükü azotun elektron vermesiyle kararlaşılan bir iminyum iyonu oluşturur. **Vinposetinden türeyen bu iminyum iyonu** şöyledir:

CCOC(=O)C1C([C@H]2(CC)CCCN3CCC4=C([C@@H]32)[N+]=1c1cccc14.

Su, iyonun elektrofilik C_α karbonuna saldırır; ardından gerçekleşen deprotonlanma, hidroksilin ester taşıyan karbonda bulunduğu **D'**yi oluşturur.

Diğer uçtan protonlanma, pozitif yükü C_β üzerine yerleştirirken yeni doymuş hâle gelen C_α , azotla konjugasyonu keserdi. Bu yol iminyum kararlaşımasından yoksundur; bu da gözlenen hidratasyon bölge seçiciliğini ve alternatif bölge izomerinin oluşmamasını açıklar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Oksiranların halka açılması

Oksiranlar (epoksitler) için başlıca dönüşüm yollarından biri halka açılmasıdır. Bu, çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir.

Asit katalizinde tepkimeler katyon benzeri (karbenyum iyonu benzeri) türler üzerinden ilerler. Sübstitüe oksiranlarda halka açılmasının yönü (hangi C—O bağının koptuğu), ara ürün olan karbenyum iyonunun kararlılığına bağlıdır. Ara ürün olan karbenyum iyonu ne kadar kararlıysa oluşma olasılığı o kadar yüksektir. Ancak açık bir karbenyum iyonu (düzlemsel yapıda) yalnızca tersiyer, benzilik veya allilik olduğunda oluşur.

Baz katalizinde ağırlıklı olarak sterik engeli daha az olan C—O bağı kopar.

Sorunun tamamı boyunca stereokimyayı göz önünde bulundurun. Stereokimyayı göstermek için gerekli yerlerde yalnızca

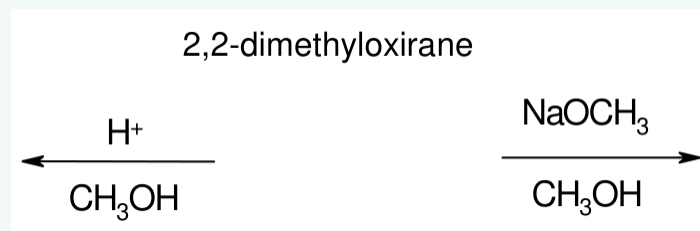


bağ sembollerini kullanın; başka bir gösterim kullanmayın.

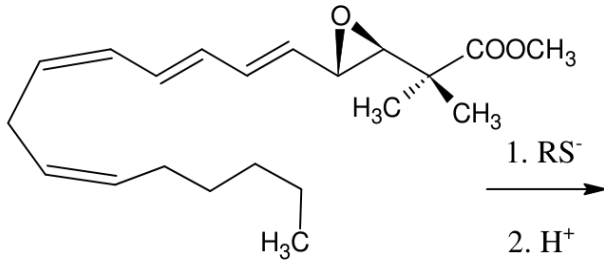
4.1 2,2-dimetiloksiran (1,2-epoksi-2-metilpropan) düşük sıcaklıklarda metanol ile aşağıdaki katalizörler eşliğinde tepkimeye girdiğinde, reaktanın ve baskın ürünlerin yapılarını çizin:

(i) sülfürik asit

(ii) NaOCH_3 .



4.2 Aşağıdaki lökotrien türevinin epoksit halkası bir tiyolat (RS^-) ile açıldığında oluşan baskın ürünün yapısını çizin.



Alkil oksiranların dönüşümünü katalizlemek için çeşitli gözenekli asidik alüminosilikatlar da kullanılabilir. Halka açılmasına ek olarak, başlıca tepkime yolunun halkalı dimerleşme olduğu ve bu yolla ağırlıklı olarak 1,4-dioksan türevlerinin (1,4 konumlarında iki oksijen atomu bulunan altı üyeli doymuş halkalar) olduğu görülür.

4.3 Başlangıç bileşiği (S)-2-metiloksiran ((S)-1,2-epoksipropan) olduğunda oluşması en olası 1,4-dioksan türevinin (türevlerinin) yapısını (yapılarını) çizin. Reaktanın yapısını da verin.

4.4 Tepkimeye giren epoksit (R)-1,2-epoksi-2-metilbutan ((R)-2-etil-2-metiloksiran) olduğunda oluşan süstitüe 1,4-dioksanın (1,4-dioksanların) yapısını (yapılarını) çizin. Reaktanın yapısını da verin.

4.5 Bu tepkime rasemik 1,2-epoksi-2-metilbutan (2-etil-2-metiloksiran) ile gerçekleştirildiğinde oluşan süstitüe 1,4-dioksanın (1,4-dioksanların) yapısını (yapılarını) verin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1** Reaktan: **2,2-dimetiloksiran**, CC1(C)CO1.
- (i)** Asit katalizi: **2-metoksi-2-metilpropan-1-ol**, COC(C)(C)CO; yapısı HOCH2C(CH3)2OCH3.
- (ii)** Baz katalizi: **1-metoksi-2-metilpropan-2-ol**, COCC(C)(C)O; yapısı CH3OCH2C(CH3)2OH.
- 4.2** Üründe **C3'te hidroksi ve C4'te SR** bulunur ve konfigürasyon **(3S,4R)** şeklindedir. Adı **metil (3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-hidroksi-2,2-dimetil-4-(organosülfanil)oktadeka-5,7,9,12-tetraenoattır**.
SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCC
Burada *, belirtilmemiş organik R grubunu temsil eder.
- 4.3** Reaktan: **(S)-2-metiloksiran**, C[C@H]1CO1.
Ürün: **cis-(2R,5R)-2,5-dimetil-1,4-dioksan**, O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1.
- 4.4** Reaktan: **(R)-2-etil-2-metiloksiran**, CC[C@]1(C)CO1. Ürünler, **2,5-dietil-2,5-dimetil-1,4-dioksanın** üç stereoizomeridir:

Ürün	SMILES
cis-(2R,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@](C)(CC)C1</chem>

Ürün	SMILES
cis-(2S,5S)	<chem>O1[C@@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>
trans, mezo-(2R,5S), (2S,5R) ile özdeş	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>

Burada **cis/trans**, iki metil grubu arasındaki ilişkiyi tanımlar; iki etil grubu da aynı cis/trans ilişkisine sahiptir.

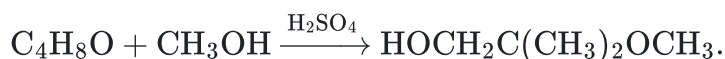
- **4.5 Ürünler, 4.4'te listelenen aynı üç stereoizomerdir:** (2R,5R)/(2S,5S) enantiyomer çifti ve mezo-(2R,5S) bileşiği.

Çözüm

4.1

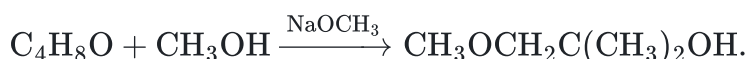
Reaktan, bir oksijen atomu, bir metilen karbonu ve iki metil grubu taşıyan bir karbon içeren üç üyeli bir halkadır. Reaktifler metanol, CO; sülfürik asit, OS(=O)(=O)O; ve sodyum metoksit, [Na+].[O-] şeklindedir.

(i) Asit katalizi. Protonlanma epoksiti etkinleştirir. İki metil grubu taşıyan karbondaki bağın kopması tercih edilir, çünkü bu kopma tersiyer bir karbenyum merkezi oluşturur. Başlangıçtaki epoksit oksijeni metilen karbonuna bağlı kalır. Metanol, oksijeni üzerinden tersiyer merkeze saldırır ve proton kaybıyla ürün oluşur:



Böylece metoksi grubu daha fazla sübstitüe olmuş karbona bağlanırken hidroksi grubu metilen karbonuna bağlı kalır.

(ii) Baz katalizi. Metoksit, sterik engeli daha az olan metilen karbonuna bir S_N2 mekanizmasıyla saldırır. Bu karbonun epoksit oksijeniyle arasındaki kopan bağın elektronları oksijene geçer. Ardından metanolden proton aktarımı alkolü oluşturur ve metoksiti yeniden meydana getirir:



Sübstitüe karbon iki özdeş metil grubu taşıdığı için ürünlerin hiçbirinde stereojenik merkez bulunmaz.

4.2

Zinciri ester karbonil karbonu olan C1'den başlayarak numaralandırın. Geminal metil grupları C2'de bulunur ve epoksit C3 ile C4'ü kapsar.

Verilen trans-(3S,4S) reaktanı **metil (3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-epoksi-2,2-dimetiloktadeka-5,7,9,12-tetraenoattır:**



Organotiyolat iyonu, $[S^-]$, **C4'**e saldırır. C3, iki metil grubunu ve ester sübstitüentini taşıyan karbonun yanında bulunduğu için sterik olarak daha engellidir.

Saldırı, kopan C4–oksijen bağının karşı tarafından gerçekleşerek C4'te konfigürasyonun tersine dönmesine yol açar. C3–oksijen bağı bozulmadan kalır; dolayısıyla C3 konfigürasyonunu korur. Tepkime sonrası asitle işlem, oksijene bir proton, $[H^+]$, sağlar.

Sonuç olarak:



R değişmeden kalmak üzere, denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Ürünü çizmek için epoksit köprüsünün yerine C3'te bir hidroksi grubu ve C4'te bir SR grubu yerleştirin; **(3S,4R)** ile uyumlu dolu ve taralı kama bağlar kullanın. Dört alken konfigürasyonunu koruyun: **5E, 7E, 9Z ve 12Z**. Belirtilen anti ilişkisi, saldırının kopan bağa göre yönünü ifade eder; oluşan açık zincir, tekli bağları etrafında dönebilir.

4.3

Bir epoksitin oksijeni, asitle etkinleştirilmiş ikinci bir epoksitin daha fazla sübstitüe olmuş karbonuna saldırır. Ardından gerçekleşen molekül içi saldırı, yine bir epoksiti daha fazla sübstitüe olmuş karbonundan açarak altı üyeli halkayı kapatır.

Oluşan halka, art arda gelen ve aşağıdaki biçimde olan iki birim içerir:



dolayısıyla metil grupları 1,4-dioksan halkasının **2 ve 5 konumlarında** bulunur.

Saldırıya uğrayan her karbon sekonderdir. Soruda verilen kurallara göre açık, düzlemsel bir karbenyum iyonu oluşmaz ve her açılma konfigürasyonun tersine dönmesiyle ilerler. Bu nedenle başlangıçtaki her iki stereojenik merkezin konfigürasyonu tersine döner. İlgili öncelik sıraları oksijen, halka metilen karbonu, metil, hidrojen olarak kaldığından her iki **S** merkezi de **R** merkezine dönüşür.

Denkleştirilmiş dimerleşme tepkimesi şöyledir:



bu tepkime asidik alüminosilikat tarafından katalizlenir.

Ürün **cis-(2R,5R)-2,5-dimetil-1,4-dioksandır**. Oksijen atomları 1 ve 4 konumlarında, metil grupları ise 2 ve 5 konumlarında **aynı yüzde** olacak şekilde, mutlak konfigürasyonları (2R,5R) olan altı üyeli bir halka çizin. Her iki sandalye konformasyonunda da metil gruplarından biri aksiyal, diğeri ekvatoryaldir.

4.4

Tercih edilen açılma yine daha fazla sübstitüe olmuş epoksit karbonunda gerçekleşerek **2,5-sübstitüe dioksan iskeletini** oluşturur.

Ancak burada söz konusu karbon üç karbon grubuna bağlıdır: metil, etil ve halka metilen grubu. Bu nedenle halka açılması **düzlemsel bir tersiyer karbenyum merkezi** oluşturabilir. Yeni karbon-oksijen bağı her iki yüzden de oluşabileceği için başlangıçtaki **R** konfigürasyonu kaybolur.

Bu durum her iki sübstitüe merkezde de gerçekleşir. Olası konfigürasyon birleşimleri şöyledir:

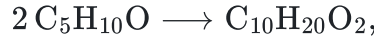


2 ve 5 konumları simetriyle ilişkili olduğundan son ikisi aynı bileşiği temsil eder. Dolayısıyla **üç farklı stereoizomer** vardır:

- **(2R,5R)** ve **(2S,5S)** bir enantiyomer çiftidir. Her birinde metil grupları halkanın aynı yüzünde, etil grupları ise karşı yüzünde bulunur.
- **(2R,5S)** mezodur. Metil grupları karşıt yüzlerde bulunur; etil grupları için de aynı durum geçerlidir.

Dolu ve taralı kama bağlarla yapılan bir çizimde, iki cis yapı birbirinin ayna görüntüsüdür. Mezo yapı için metil gruplarından birini dolu kama, diğerini taralı kama üzerinde gösterin; her etil grubunu aynı karbondaki metil grubunun karşı tarafına yerleştirin.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



burada katalizör asidik alüminosilikattır. Soruda üç stereoizomerin görelî miktarları belirtilmemiştir.

4.5

Rasemik başlangıç maddesi eşit miktarlarda **(R)-2-etil-2-metiloksiran**, $\text{CC}[\text{C@}]\text{1}(\text{C})\text{CO1}$, ve **(S)-2-etil-2-metiloksiran**, $\text{CC}[\text{C@@}]\text{1}(\text{C})\text{CO1}$, içerir.

4.4'te olduğu gibi, tercih edilen halka açılmaları düzlemsel tersiyer karbenyum merkezleri üzerinden ilerleyerek başlangıçtaki konfigürasyonları ortadan kaldırır. Dolayısıyla rasemik reaktan **aynı üç ürünü** verir: (2R,5R), (2S,5S) ve mezo-(2R,5S).

Denkleştirilmiş toplam dimerleşme tepkimesi yine şöyledir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: İki beyaz kristal madde

A ve **B**, beyaz kristal maddelerdir. Her ikisi de suda çok iyi çözünür ve değişime uğramadan orta derecede ısıtılabilir (200 °C'ye kadar); ancak her ikisi de daha yüksek sıcaklıklarda bozunur. 20.00 g **A**'nın sulu çözeltisi (hafif baziktir, $pH \approx 8.5-9$), 11.52 g **B**'nin sulu çözeltisine (hafif asidiktir, $pH \approx 4.5-5$) eklenirse, süzülüp yıkandıktan ve kurutulduktan sonra kütlesi 20.35 g olan beyaz bir **C** çökeltisi oluşur. Süzüntü esas olarak nötrdür ve asitlendirilmiş bir **KI** çözeltisiyle kahverengi renk veren bir tepkimeye girer. Süzüntü kaynatıldığında herhangi bir kalıntı oluşmadan buharlaşır.

Beyaz katı **D**, **A**'nın havasız ortamda ısıtılmasıyla hazırlanabilir. **D**'nin suyla ekzotermik tepkimesi renksiz bir çözelti verir. Bu çözelti açık bir kapta bekletilirse yavaş yavaş beyaz bir katı olan **E** çöker ve geriye su kalır. Katı **D** de oda sıcaklığında uzun süre havaya maruz bırakıldığında **E**'ye dönüşür. Ancak **D**'nin havada 500 °C'de ısıtılması, suda çok az çözünen ve kütlesi aynı miktarda **D**'den oluşan **E**'nin kütlesinin yalnızca %85.8'i olan farklı bir beyaz madde, **F**, üretir. **F**, asitlendirilmiş bir **KI** çözeltisiyle kahverengi renk veren bir tepkimeye girer.

E yeniden **D**'ye dönüştürülebilir; ancak bunun için 1400 °C'nin üzerinde kızdırılması gerekir. **B** ve **D**'nin sudaki tepkimesi **C** çökeltisini oluşturur ve tepkimeye karakteristik bir koku eşlik eder.

5.1 A - F maddelerinin formüllerini veriniz.

5.2 Sözü edilen tüm tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. (**B**'nin ısıl bozunma denklemi gerekli değildir.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

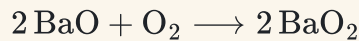
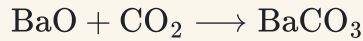
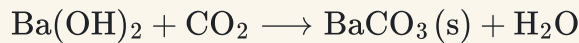
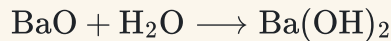
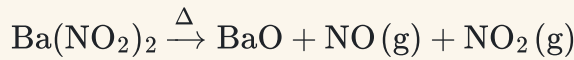
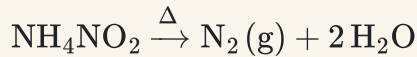
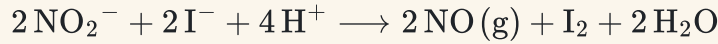
• 5.1

Madde	Formül	Adı	SMILES
A	Ba(NO ₂) ₂	Baryum nitrit	[Ba+2].[O-]N=O.[O-]N=O
B	(NH ₄) ₂ SO ₄	Amonyum sülfat	[NH4+].[NH4+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
C	BaSO ₄	Baryum sülfat	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
D	BaO	Baryum oksit	[Ba+2].[O-2]
E	BaCO ₃	Baryum karbonat	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]
F	BaO ₂	Baryum peroksit	[Ba+2].[O-][O-]

İyonik SMILES gösterimleri formül birimlerini betimler; uzanan kristal örgüleri göstermez. Çok atomlu anyonlar tek bir rezonans yapısıyla temsil edilmiştir.

• 5.2

İstenen denkleştirilmiş denklemler şunlardır:



Burada **A** havasız ortamda ısıtılır; peroksit oluşumu havada 500 °C'de gerçekleşir; karbonatın bozunması için 1400 °C'nin üzerinde ısıtma gerekir. **A**'nın termolizinin alternatif bir toplam gösterimi aşağıda ele alınmıştır.

Çözüm

5.1 — A–F'nin belirlenmesi

Metalin D, E ve F'den belirlenmesi.

D'nin suyla ekzotermik tepkimesinin ardından havaya maruz kaldığında çökeltme görülmesi, çözünebilen bir hidroksit oluşturan bazik bir metal oksidi düşündürür. Ardından atmosferdeki karbon dioksit, çözünmeyen bir karbonat oluşturur. Dolayısıyla iki değerlikli bir metal için olası formüller şunlardır:



Oksidin havada ısıtılması, yükseltgen bir bileşik olan **F**'yi oluşturur. Bir peroksit, MO_2 , bu bileşiğin asitlendirilmiş ortamda iyodürü yükseltgeyebilmesini açıklar.

Başlangıçtaki **D** miktarları eşit olduğunda, karbonat ve peroksit eşit miktarda metal içerir. Metalin molar kütlesi x ise,

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

Dolayısıyla,

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

bu da metalin **baryum** olduğunu gösterir.

Yaygın olarak kullanılan atom kütleleriyle

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

elde edilir; bu değer verilen 85.8% ile uyumludur. Buna göre

$$\boxed{D = \text{BaO}, \quad E = \text{BaCO}_3, \quad F = \text{BaO}_2}.$$

D'yi yeniden elde etmek için gereken yüksek sıcaklık da baryum karbonatın ısıl kararlılığıyla uyumludur.

B ve C'nin belirlenmesi.

B, bazik oksit **D** ile tepkimeye girdiğinde ortaya çıkan karakteristik koku, amonyağa işaret eder.

Dolayısıyla **B**, amonyum iyonları içerir. Bu, sulu çözeltisinin hafif asidik olmasını da açıklar.

A ve **B**'nin miktarları esas olarak stokiyometrik olmalıdır: başlangıçtaki tuzlardan herhangi birinin kayda değer ölçüde fazlası, kaynatma sırasında kalıntı bırakırdı. **C** oluşurken, çökmeyi sağlayan anyon korunur ve bir baryum iyonu iki amonyum iyonunun yerini alır. Dolayısıyla,

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

$M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla, baryumun molü başına **C**'ye anyonların kütle katkısı

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

olur. Bu değer, molar kütlesi yaklaşık 96.06 g mol^{-1} olan sülfatla uyumludur. Sonuç olarak,

$$\boxed{B = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \quad C = \text{BaSO}_4}.$$

A'nın ve süzüntünün belirlenmesi.

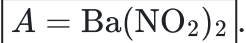
A'nın her formül biriminde bir baryum atomu bulunduğundan,

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Baryumun katkısı çıkarıldığında geriye yaklaşık olarak

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

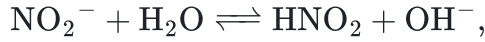
kalır. Bu, her birinin molar kütlesi yaklaşık 46.0 g mol^{-1} olan iki nitrit iyonuna karşılık gelir. Dolayısıyla,



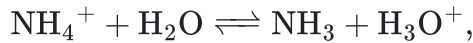
Sonuç olarak süzüntü, amonyum nitrit çözeltisidir. Bu, geriye kalan iki gözlemi de açıklar:

- Nitrit, asidik çözeltide iyodürü kahverengi iyoda yükseltir.
- Amonyum nitrit ısıtıldığında azot ve suya bozunur; geriye katı kalıntı bırakmaz.

Asit–baz davranışı da belirlenen maddelerle uyumludur:



tepkimesi **A**'nın çözeltisinin hafif bazik olmasını,



tepkimesi ise **B**'nin çözeltisinin hafif asidik olmasını açıklar. Süzüntüde kuvvetli asit veya kuvvetli baz fazlası bulunmaz; “esas olarak nötr” ifadesi, tam olarak $\text{pH} = 7$ anlamına gelmek zorunda değildir.

Çökelmenin sayısal kontrolü.

Madde	Molar kütle / g mol^{-1}	Verilen kütleden hesaplanan madde miktarı / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

Bu miktarlar, verilen kütlelerin yuvarlanma sınırları içinde birbiriyle uyumludur. Verilen tepken kütleleri aynen esas alındığında, hesaplanan çökelti kütlesi şöyledir:

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

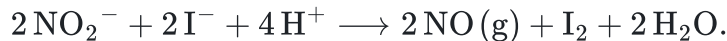
5.2 — Tepkimelerin açıklanması

Çökeltme ve süzüntünün davranışı.

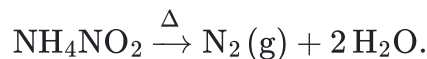
A ve **B** karıştırıldığında baryum sülfat çöker ve çözeltide amonyum nitrit kalır:



Asitlendirilmiş iyodür testinde, nitritteki azotun yükseltgenme basamağı +3'ten +2'ye düşerken iyodür iyoda yükseltir:



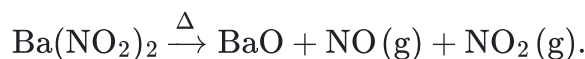
Kaynatıldığında amonyum nitrit, kendi içinde bir yükseltgenme–indirgenme tepkimesine uğrar:



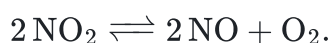
Başlangıçta yükseltgenme basamakları -3 ve $+3$ olan iki azot atomunun da son yükseltgenme basamağı 0 olur.

D'nin hazırlanması ve hidratasyonu.

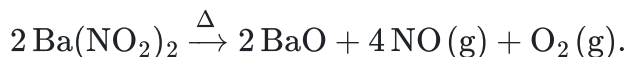
Baryum nitritin termolizi için denkleştirilmiş bir toplam gösterim şöyledir:



Yüksek sıcaklıkta azot dioksit ayrışabilir:



Bu ayrışma hesaba katıldığında alternatif toplam denklem elde edilir:

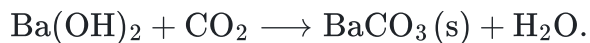


Oluşan baryum oksit suyla ekzotermik olarak tepkimeye girer:

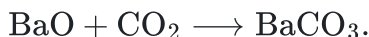


E'nin çözeltiden veya doğrudan D'den oluşumu.

Atmosferdeki karbon dioksit, hidroksit çözeltisinden baryum karbonatı çöktürür:



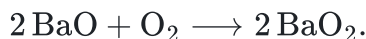
Katı oksidin uzun süre havaya maruz kaldığında geçirdiği toplam dönüşüm şöyledir:



Nem, hidratasyonun ardından karbonatlaşma yoluyla bu dönüşümü kolaylaştırabilir.

F'nin oluşumu ve iyodür testi.

500 °C'de oksijen, baryum oksidi baryum perokside dönüştürür:



Asidik çözeltide peroksitteki oksijen atomlarının yükseltgenme basamağı -1 'den -2 'ye düşer ve bu sırada iyodür yükseltgenir:



D'nin yeniden elde edilmesi ve B'nin D ile tepkimesi.

1400 °C'nin üzerinde,



Son olarak, baryum sülfat çökerken baryum oksit amonyum iyonlarını nötrleştirir:



Karakteristik koku, **amonyak** kokusudur.

Eksiksiz olması için, çözümde kullanılan diğer moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir:

Tür	Adı	SMILES
NH_4NO_2	Amonyum nitrit	$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Baryum hidroksit	$[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$
Ba^{2+}	Baryum(II) iyonu	$[\text{Ba}^{+2}]$
NH_4^+	Amonyum iyonu	$[\text{NH}_4^+]$
NO_2^-	Nitrit iyonu	$[\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu	$[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$
HNO_2	Nitröz asit	$\text{O}=\text{NO}$
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}^-]$
H_3O^+	Hidronyum iyonu	$[\text{OH}_3^+]$
H^+	Biçimsel olarak proton şeklinde gösterilen hidrojen iyonu	$[\text{H}^+]$
I^-	İyodür iyonu	$[\text{I}^-]$
I_2	İyot	I I

Tür	Adı	SMILES
H ₂ O	Su	O
CO ₂	Karbon dioksit	O=C=O
O ₂	Dioksijen	O=O
N ₂	Diazot	N#N
NH ₃	Amonyak	N
NO	Azot monoksit, nitrik oksit	[N]=O
NO ₂	Azot dioksit	[O-][N+]=O

Proton gösterimi, sulu ortam denklemlerinde solvatlanmış asitliği temsil eder. Dioksijenin SMILES gösterimi atomların bağlanma düzenini verir, ancak triplet temel hâlini kodlamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Klor ve metanın klatrat hidratları

Donma noktasına yakın sıcaklıktaki suyun içinden klor gazı kabarcıklar hâlinde geçirildiğinde, tüyümsü, yeşilimsi bir katı çökelek gözlenebilir. Metan ve soy gazlar gibi başka gazlarla da benzer çökelekler oluşur. Metan hidratlar olarak adlandırılan maddelerin doğada çok büyük miktarlarda (diğer doğal gaz yataklarıyla karşılaştırılabilir miktarlarda) bulunduğu düşünüldüğünden, bu maddeler ilgi çekicidir.

Bu çökeleklerin tümü birbiriyle ilişkili yapılara sahiptir. Donma noktasının hemen üzerindeki sıcaklıklarda su molekülleri, hidrojen bağlarıyla birbirine bağlı bir yapı oluşturur. Gaz molekülleri, su yapısındaki oldukça büyük boşlukları doldurarak bu iskeleti kararlı hâle getirir ve klatratları oluşturur. Klor ve metan klatratlarının kristalleri aynı yapıya sahiptir. Bu yapıların başlıca özelliği, 20 su molekülünden oluşan on iki yüzlülerdir. Kristalin birim hücresi, neredeyse küresel olan bu on iki yüzlülerden oluşan hacim merkezli kübik bir düzen olarak düşünülebilir. On iki yüzlüler, birim hücrenin yüzlerinde bulunan ek su molekülleri aracılığıyla birbirine bağlanır. Birim hücrenin her yüzünde iki su molekülü bulunur. Birim hücrenin kenar uzunluğu 1.182 nm'dir.

Bu yapıda iki tür boşluk bulunur. Bunlardan biri, on iki yüzlülerin içindeki boşluktur (**A**). Bunlar, her birim hücrede 6 tane bulunan diğer tür boşluklardan (**B**) biraz daha küçüktür.

6.1 Bir birim hücrede kaç tane **A** tipi boşluk bulunur?

6.2 Bir birim hücrede kaç su molekülü vardır?

6.3 Tüm boşluklar birer konuk molekül içeriyorsa, su moleküllerinin sayısının konuk moleküllerin sayısına oranı nedir?

6.4 Metan hidrat, 0-10 °C arasındaki sıcaklıklarda **c**'deki yapıyla oluşur. Klatratın yoğunluğu nedir?

6.5 Klor hidratın yoğunluğu 1.26 g/cm³'tür. Kristaldeki su molekülleri ile konuk moleküllerin sayılarının oranı nedir?

Kusursuz bir klor hidrat kristalinde hangi boşlukların dolu olması beklenir? Bir veya daha fazla seçeneği işaretleyiniz.

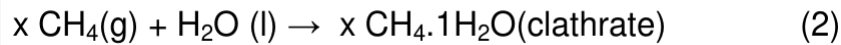
☐ A'ların bir kısmı ☐ B'lerin bir kısmı ☐ A'ların tümü ☐ B'lerin tümü

Kovalent yarıçaplar, atomlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğunda atomlar arasındaki uzaklıkları yansıtır. Bağ yapmamış atomların yarıçapları ya da van der Waals yarıçapları ise atomlar kovalent bağ yapmadığında atom boyutunun bir ölçüsünü verir (atomlar sert küreler olarak modellenir).

Atom	Kovalent yarıçap (pm)	Bağ yapmamış atomun yarıçapı (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 Bu atomların kovalent ve bağ yapmamış atom yarıçaplarını kullanarak, mümkün olduğu durumlarda boşlukların ortalama yarıçapları için alt ve üst sınırları tahmin ediniz. Gerekçenizi gösteriniz.

Aşağıdaki süreçleri ele alalım



6.7 Bu tepkimeler için verilen yönde, 4 °C'de aşağıdaki molar niceliklerin işaretleri nelerdir? –, 0 veya + ile işaretleyiniz.

	işaret
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** Birim hücre başına 2 tane A tipi boşluk.
- **6.2:** Birim hücre başına 46 su molekülü.
- **6.3:** Su : konuk = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.

- **6.4:** $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$.
- **6.5:** Su : klor = $46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1$. Yalnızca **B'lerin tümü** seçeneğini işaretleyiniz; kastedilen ideal yapıda **A** boşlukları boştur.
- **6.6:** Küresel sığma yaklaşımında, boşlukların serbest hacimlerine ait yarıçaplar şu koşulları sağlar:

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

Konuk moleküllerin boyutları, r_B için bir üst sınır vermez.

- **6.7:** Soruda verilen sırayla:

$$+, -, -, -, -, -, -, -.$$

Bu işaretler, soruda açıklanan hidrat oluşum koşullarının geçerli olduğunu varsayar.

Çözüm

Moleküler türler su, H_2O , SMILES o; metan, CH_4 , SMILES c; ve klor, Cl_2 , SMILES c1c1 şeklindedir. Metan tetrahedraldır; klor ise doğrusal, iki atomlu bir moleküldür. Buz, su moleküllerinden oluşur. SMILES, bu maddelerin fiziksel fazlarını ya da bir klatratın hidrojen bağlarıyla birbirine bağlı geniş kafes yapısını belirtmez.

6.1

Hacim merkezli kübik bir düzende, her biri sekiz birim hücre tarafından paylaşılan sekiz köşe konumu ve tümüyle hücrenin içinde bulunan bir konum vardır. Her on iki yüzlü, bir **A** boşluğu içerir. Dolayısıyla,

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

Burada N_A , Avogadro sabitini değil, **A** boşluklarının sayısını gösterir.

6.2

İki on iki yüzlü, birim hücre başına

$$2(20) = 40$$

su molekülü sağlar.

Ayrıca altı yüzün her birinde iki ek su molekülü vardır. Her yüz, komşu iki hücre tarafından paylaşıldığından, bunların katkısı

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

Böylece,

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

İki **A** boşluğu ve altı **B** boşluğu vardır:

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

Her boşlukta bir konuk molekül bulunduğunda,

$$N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.$$

6.4

Tüm boşluklar metanla dolu olduğunda, bir birim hücre 46 su molekülü ve sekiz metan molekülü içerir.

Şu standart sabitleri kullanalım:

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kenar uzunluğu ve birim hücre hacmi şöyledir:

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm},$$

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Hücre başına kütle

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

Böylece,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

Birim hücre başına klor molekülü sayısı n olsun. Su iskeleti yine 46 su molekülü içerir.

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan, yoğunluk şu bağıntıyı sağlar:

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

Dolayısıyla,

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}}a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

Altıdan küçük sapma, verilen yoğunluğun hassasiyetiyle uyumludur: tam olarak altı klor molekülü bulunması, 1.261 g cm^{-3} yoğunluk verir; bu değer yuvarlandığında 1.26 g cm^{-3} olur.

Bu nedenle ideal bileşimde

$$N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1.$$

Daha büyük olan **B** boşluklarından tam olarak altı tane vardır. Boyut seçiciliğine dayanan, soruda kastedilen yoruma göre klor bu büyük boşlukları doldurur ve daha küçük **A** boşluklarını boş bırakır. Dolayısıyla cevap kâğıdında işaretlenecek seçenek şöyledir:

☐ **A**'ların bir kısmı ☐ **B**'lerin bir kısmı ☐ **A**'ların tümü ☒ **B**'lerin tümü

Yoğunluk, konuk molekül sayısını belirler; hangi boşlukların dolu olduğunu belirlemek için ayrıca boyuta dayalı bu yorum kullanılır.

6.6

Bir boşluğu, konuk molekülünü içine alabilen bir küre olarak yaklaşılayalım.

Metan için karbon–hidrojen bağ uzunluğu, kovalent yarıçaplardan tahmin edilir:

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

Hidrojen atomunun van der Waals dış yüzeyi, bunun 120 pm ötesine kadar uzanır. Bu nedenle, merkezi karbon atomunda olan ve metanı içine alan bir kürenin yarıçapı

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

Klor için tahmini bağ uzunluğu

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

Bağın orta noktasından ölçüldüğünde, en dış yüzeyin uzaklığı, bağ uzunluğunun yarısı ile bir klor atomunun van der Waals yarıçapının toplamıdır:

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

Metan, her iki boşluk türüne de sığar. **6.5'**teki boyuta göre dışlanma yorumuna göre klor **B'**ye sığar, ancak **A** için fazla büyüktür. Dolayısıyla etkin serbest boşluk yarıçapları şu koşulları sağlar:

$$\boxed{234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}},$$

$$\boxed{r_B \geq 279 \text{ pm}}.$$

B'ye giremeyen daha büyük bir konuk molekül belirtilmediğinden, bu karşılaştırma r_B için bir üst sınır vermez. Moleküller ve kafesler kusursuz küreler olmadığından, bunlar küresel sığmaya dayalı yaklaşık sınırlardır.

6.7

Süreç (1), donmadır:



Tam sayı katsayılarla yazılan süreç (2), metan klatrat oluşumudur:



Katı ürün, klatratın bileşimini gösterir. Bu denklemin 46'ya bölünmesi, soruda kullanılan normalizasyonu verir; burada

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

Böylece her iki süreç, bir mol su başına karşılaştırılır.

4 °C'de sıvı su, normal buza göre karardır; dolayısıyla donma termodinamik olarak elverişsizdir:

$$\Delta G_m(1) > 0.$$

Donma sırasında ısı açığa çıkar ve daha düzenli bir faz oluşur:

$$\Delta H_m(1) < 0, \quad \Delta S_m(1) < 0.$$

Soruda varsayılan hidrat oluşum koşullarında süreç (2) termodinamik olarak elverişlidir:

$$\Delta G_m(2) < 0.$$

Bu süreç, su iskeletini düzenler ve başlangıçta gaz hâlinde bulunan metanı hapsedir. Dolayısıyla soruda kastedilen nitel entropi karşılaştırması şöyledir:

$$\Delta S_m(2) < \Delta S_m(1) < 0.$$

Şu bağıntıyı kullanalım:

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m,$$

Süreç (2) için sağ taraftaki her iki terim de negatiftir; dolayısıyla

$$\Delta H_m(2) < 0.$$

Ayrıca,

$$\begin{aligned}\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) &= [\Delta G_m(2) - \Delta G_m(1)] \\ &+ T[\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)] < 0,\end{aligned}$$

çünkü köşeli parantezler içindeki her iki fark da negatiftir.

Tamamlanmış tablo şöyledir:

Nicelik	İşaret
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	—
$\Delta H_m(1)$	—
$\Delta H_m(2)$	—
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Ditiyonat iyonu

Ditiyonat iyonu ($S_2O_6^{2-}$), oldukça inert bir inorganik iyondur. Buzla soğutulan ve küçük porsiyonlar hâlinde mangan dioksit eklenen sudan sürekli kükürt dioksit gazı geçirilerek hazırlanabilir. Bu koşullar altında ditiyonat ve sülfat iyonları oluşur.

7.1 İki tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denklemlerini yazınız.

Tepkime tamamlandıktan sonra, sülfat iyonları tamamen çöktürülene kadar karışıma $Ba(OH)_2$ eklenir. Ardından Na_2CO_3 eklenir.

7.2 Na_2CO_3 eklendiğinde gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

Daha sonra çözücünün bir kısmı buharlaştırılarak sodyum ditiyonat kristallendirilir. Hazırlanan kristaller suda kolayca çözünür ve $BaCl_2$ çözeltisiyle çökelek vermez. Katı ısıtılıp $130^\circ C$ sıcaklıkta tutulduğunda, % 14.88 kütle kaybı gözlenir. Oluşan beyaz toz suda çözünür ve $BaCl_2$ çözeltisiyle çökelek vermez. Başlangıçtaki kristallerden alınan başka bir örnek birkaç saat boyunca $300^\circ C$ sıcaklıkta tutulduğunda, % 41.34 kütle kaybı meydana gelir. Oluşan beyaz toz suda çözünür ve $BaCl_2$ çözeltisiyle beyaz bir çökelek verir.

7.3 Hazırlanan kristallerin bileşimini belirtiniz ve ısıtma sırasında gerçekleşen iki sürecin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

Ditiyonat iyonu termodinamik açıdan oldukça iyi bir indirgen olmasına rağmen, oda sıcaklığında çözültide yükseltgenlerle tepkimeye girmez. Ancak 75 °C sıcaklıkta asidik çözültelerde yükseltgenebilir. Yükseltgen olarak brom kullanılarak bir dizi kinetik deney yapılmıştır.

7.4 Brom ile ditiyonat iyonu arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

Tepkimenin başlangıç hızları (v_0), 75 °C sıcaklıkta yapılan bir dizi deneyde belirlenmiştir.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol dm ⁻³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol dm ⁻³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol dm ⁻³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

7.5 Tepkimenin Br_2 , H^+ ve $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ bakımından derecelerini, deneysel hız denklemini ve hız sabitinin değerini ve birimini belirleyiniz.

Benzer deneylerde, 75 °C sıcaklıkta yükseltgen olarak klor, bromat iyonu, hidrojen peroksit ve kromat iyonu kullanılmıştır. Bu süreçlerin hız denklemleri, bromla gözlenen hız denklemine benzerdir; tüm hız sabitlerinin birimleri aynıdır ve değerleri 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2) ve 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklindedir.

Herhangi bir yükseltgen içermeyen asidik sodyum ditiyonat çözültisinde de deneyler yapılmıştır. Süreçler UV spektrofotometrisiyle izlenirken, 275 nm civarında yeni bir soğurma bandının yavaşça ortaya çıktığı gözlenmiştir. Hidrojen sülfat iyonu, tepkimenin saptanabilir bir ürünü olmasına rağmen, 200 nm'nin üzerinde ışık soğurmaz.

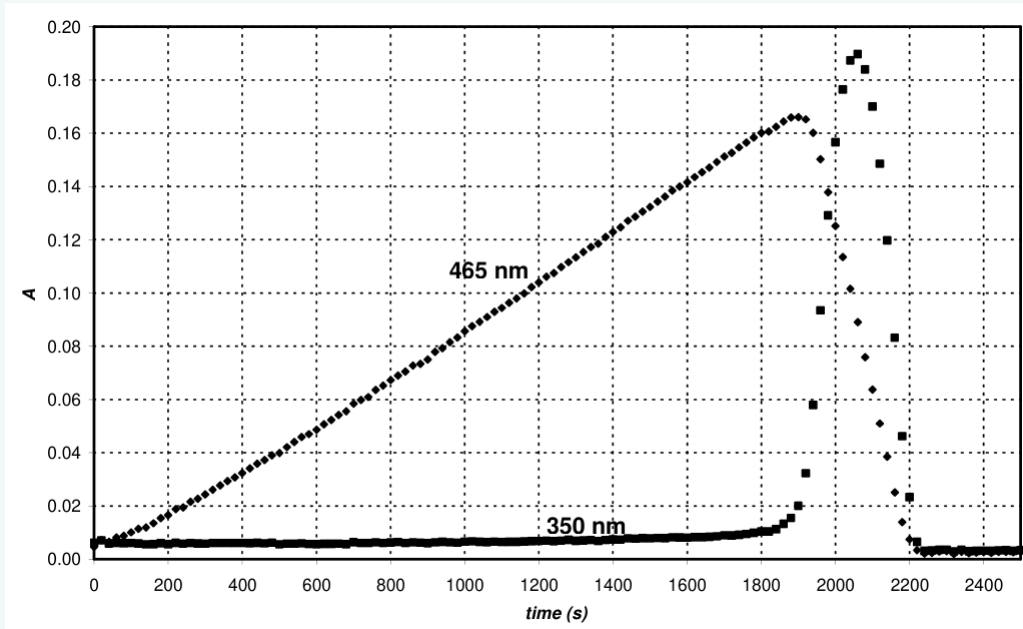
7.6 Yeni soğurma bandına neden olan başlıca türün formülünü veriniz ve yükseltgenlerin yokluğunda gerçekleşen kimyasal tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

Başlangıç derişimleri $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$ ve sıcaklık 75 °C olacak şekilde, 275 nm'deki absorbansı izlemek için bir deney yapılmıştır. Yarı ömrü 10 saat 45 dakika olan yalancı birinci dereceden bir kinetik eğri elde edilmiştir.

7.7 Tepkimenin hız sabitini hesaplayınız.

Yükseltgen kullanılan tepkimelerin hız belirleyen basamağı için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem öneriniz.

Ditiyonat iyonu için yükseltgen olarak periyodat iyonu (sulu çözeltide H_4IO_6^- biçiminde bulunur) kullanıldığında, aynı deneyde 75°C sıcaklıkta iki farklı dalga boyunda grafikte gösterilen iki kinetik eğri elde edilmiştir. Başlangıç derişimleri $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$ şeklindedir. 465 nm'de yalnızca I_2 soğurma yapar ve molar soğurma katsayısı $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değerindedir. 350 nm'de yalnızca I_3^- soğurma yapar ve molar soğurma katsayısı $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değerindedir. Optik yol uzunluğu 0.874 cm'dir.



7.8 465 nm'deki absorbansın arttığı bölgede ve 465 nm'deki absorbansın azaldığı bölgede gerçekleşen tepkimelerin denkleştirilmiş kimyasal denklemlerini yazınız.

465 nm'de ölçülen kinetik eğride absorbansın maksimuma ulaşması için beklenen süreyi hesaplayınız.

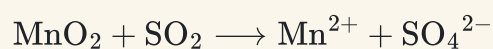
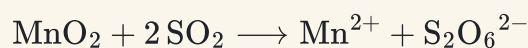
465 nm'de ölçülen kinetik eğrinin artan ve azalan bölgelerinin eğimleri arasındaki beklenen oranı tahmin ediniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

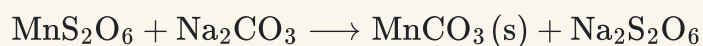
Cevaplar

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri, Çözüm bölümünün ilgili kısımlarında verilmiştir ve aşağıdaki tüm denklemler için geçerlidir.

• 7.1



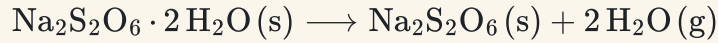
• 7.2



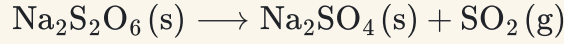
Karbonat, çözülmüş hâlde kalan baryumu da baryum karbonat olarak çöktürür.

- **7.3** Kristaller **sodyum ditiyonat dihidrat**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bileşimindedir.

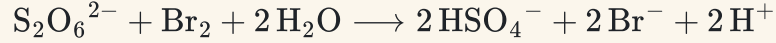
130 °C sıcaklıkta:



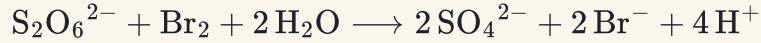
Ardından 300 °C sıcaklıkta gerçekleşen bozunma şöyledir:



- **7.4**



Eşdeğer olarak:

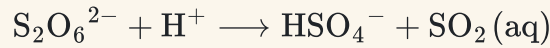


- **7.5** Br_2 , H^+ ve $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ bakımından dereceler sırasıyla **0, 1 ve 1**'dir.

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], \quad k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

değerleri 75 °C sıcaklık için geçerlidir.

- **7.6** Soğurma yapan tür **çözünmüş kükürt dioksit**, $\text{SO}_2 (\text{aq})$, türüdür.

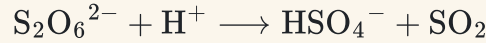


- **7.7**

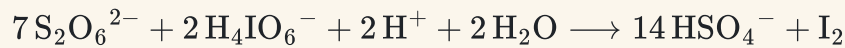
$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

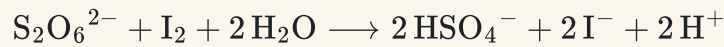
Verilerle tutarlı bir hız belirleyen tepkime şöyledir:



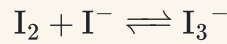
- **7.8** Absorbans artarken toplam tepkime şöyledir:



Absorbans azalırken:



Geçici triiyodür sinyali şu tepkimeden kaynaklanır:



Öngörülen maksimuma ulaşma süresi ve eğim oranı şöyledir:

$$t_{\text{max}} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

Dolayısıyla işaretli oran $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$ olur.

Çözüm

Tuzlar ve hidratlar için noktayla ayrılmış SMILES gösterimleri, kristal yapılarını veya hidratasyon geometrilerini değil, iyonik bileşimlerini belirtir.

7.1 — Ditiyonat ve sülfat oluşumu

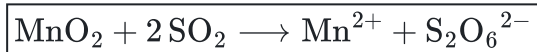
İlgili türler şunlardır:

Tür	SMILES
Ditiyonat iyonu, $S_2O_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Kükürt dioksit, SO_2	O=S=O
Sülfat iyonu, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Mangan(II) iyonu, Mn^{2+}	[Mn+2]
Mangan(IV) oksit, MnO_2	[Mn+4].[O-2].[O-2]

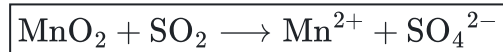
Mangan dioksitin SMILES gösterimi, sürekli örgü yapısına sahip bir katının biçimsel iyonik formül birimi gösterimidir. Ditiyonat, yaklaşık tetrahedral geometriye sahip iki kükürt merkezini birbirine bağlayan bir S-S bağı içerir.

Mangan, iki elektron alarak +4'ten +2'ye indirgenir. Kükürdün başlangıçta kükürt dioksitteki yükseltgenme basamağı +4'tür.

Ditiyonat oluşumu, iki kükürt atomunun her birinin yükseltgenme basamağını +5'e çıkararak gerekli iki elektronu sağlar:



Alternatif olarak, bir kükürt atomunun +6'ya yükseltgenmesi iki elektron sağlar ve sülfat oluşturur:



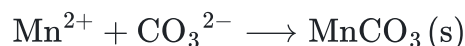
Her iki denklem de ek su veya hidrojen iyonuna gerek olmadan atom ve yük bakımından denktir.

7.2 — Sodyum karbonat eklenmesi

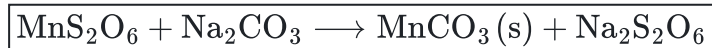
Ek türler şunlardır:

Tür	SMILES
Mangan(II) ditiyonat, MnS_2O_6	[Mn+2].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Sodyum karbonat, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Karbonat iyonu, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Mangan(II) karbonat, $MnCO_3$	[Mn+2].[O-]C(=O)[O-]
Sodyum ditiyonat, $Na_2S_2O_6$	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Baryum iyonu, Ba^{2+}	[Ba+2]
Baryum karbonat, $BaCO_3$	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]

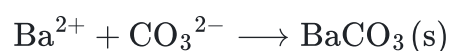
Sülfat uzaklaştırıldıktan sonra karbonat, çözünmüş hâlde kalan mangan(II)'yi çöktürür:



Buna karşılık gelen tuz denklemi, suda çözünen sodyum ditiyonatın oluşumunu gösterir:



Önceki ekleme işleminden kalan çözünmüş baryum da uzaklaştırılır:



7.3 — Bileşim ve ısı bozunma

Ek türler şunlardır:

Tür	SMILES
Sodyum ditiyonat dihidrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	[Na+] . [Na+] . [O-] S(=O) (=O) S(=O) (=O) [O-] . O . O
Su, H_2O	O
Sodyum sülfat, Na_2SO_4	[Na+] . [Na+] . [O-] S(=O) (=O) [O-]
Baryum sülfat, BaSO_4	[Ba+2] . [O-] S(=O) (=O) [O-]

Kristallerin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olduğunu varsayalım. Standart yuvarlatılmış atom kütleleri kullanıldığında,

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

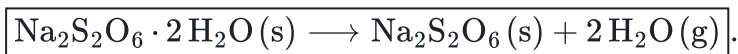
130 °C sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra baryum çökeleği oluşmaması, ditiyonatın korunmasıyla tutarlıdır. İlk kütle kaybının sudan kaynaklandığı kabul edilirse

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

Buradan

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

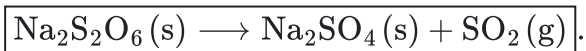
Dolayısıyla kristaller **sodyum ditiyonat dihidrat** bileşimindedir ve su kaybı şöyledir:



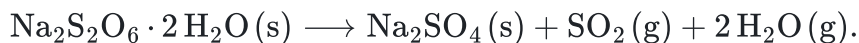
Hidratın molar kütlesi yaklaşık $242.132 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. 300 °C sıcaklıktaki işlemten sonra, başlangıçtaki hidratın molü başına kalan kütle

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

Bu değer, bir mol sodyum sülfata karşılık gelir: $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$. Dolayısıyla susuz ditiyonat disproporsiyonlaşma yoluyla bozunur:



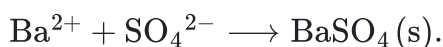
Bir kükürt atomunun yükseltgenme basamağı +5'ten +6'ya, diğerininki ise +5'ten +4'e değişir. Başlangıçtaki kristallerden hareketle toplam tepkime şöyledir:



Bu tepkime için öngörülen toplam kütle kaybı şöyledir:

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

Sülfat kalıntısı, beyaz çökeleği açıklar:



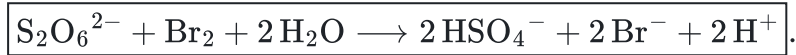
7.4 — Bromla yükseltgenme

Ek türler şunlardır:

Tür	SMILES
Brom, Br ₂	BrBr
Bromür iyonu, Br ⁻	[Br-]
Hidrojen iyonu, H ⁺	[H+]
Hidrojen sülfat iyonu, HSO ₄ ⁻	OS(=O)(=O)[O-]

Hidrojen iyonu gösterimi, sulu ortamdaki asitliği temsil eder; protonun solvatasyonunu betimlemez.

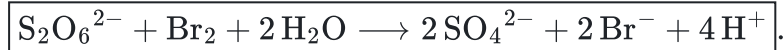
İki kükürt atomunun +5'ten +6'ya yükseltgenmesi iki elektron açığa çıkarır. Bir brom molekülü bu elektronları alarak iki bromür iyonu oluşturur. Asidik çözeltide kükürt içeren ürün hidrojen sülfat olarak yazılırsa



Şu denge kullanıldığında,



sülfat biçimindeki eşdeğer denklem şöyledir:



7.5 — Hız yasası ve hız sabiti

Deneyel hız yasasını şöyle yazalım:

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

Birbirinden bağımsız olarak değiştirilen derişimler, dereceleri belirler:

- Brom derişiminin 0.100'den 0.500 mol dm⁻³'e değiştirilmesi hızı esasen değiştirmez; dolayısıyla $a = 0$ olur.
- Ditiyonat derişiminin 0.0100'den 0.0500 mol dm⁻³'e, yani beş katına çıkarılması, hızı 129'dan 640'a, yaklaşık beş katına çıkarır. Dolayısıyla $c = 1$ olur.
- Hidrojen iyonu derişiminin 0.100'den 0.500 mol dm⁻³'e, yani beş katına çıkarılması, hızı 128'den 640'a, verilen değerlere göre tam olarak beş katına çıkarır. Dolayısıyla $b = 1$ olur.

Bu nedenle,

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}].$$

İlk deney kullanıldığında,

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

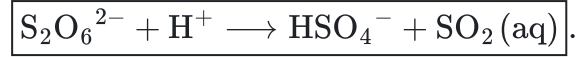
Deneyel toplam tepkime derecesi ikidir.

7.6 — Yükseltgen bulunmadığında gerçekleşen tepkime

Soğurma yapan tür **kükürt dioksit**, SO₂ (aq), olup SMILES gösterimi o=s=o şeklindedir.

Ditiyonat disproporsiyonlaşabilir: bir kükürt atomu +5'ten +6'ya yükseltgenerek hidrojen sülfat oluştururken, diğeri +4'e indirgenir. Kuvvetli asidik ortamda ikinci ürün ağırlıklı olarak çözünmüş kükürt dioksit biçimindedir.

Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Soru metnine göre hidrojen sülfat 275 nm'de soğurma yapmaz; bu nedenle büyüyen bant, kükürt dioksit ürününe atfedilir.

7.7 — Yarı ömür ve hız belirleyen tepkime

Hidrojen iyonu ditiyonata göre büyük fazlalıkta olduğundan, derişimi yaklaşık olarak sabit kalır. Dolayısıyla,

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

burada

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+].$$

Yarı ömür şöyledir:

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

Birinci dereceden bozunma için,

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

Buna karşılık gelen ikinci dereceden hız sabiti şöyledir:

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

Bu değer, bromla elde edilen sonuçla ve diğer yükseltgenler için bulunan sabitlerle uyumludur. Bu uyum, brom bakımından sıfıncı derece olmasıyla birlikte, yükseltgenin yer almadığı ortak bir yavaş tepkimeyi destekler:



Açığa çıkan kükürt dioksit daha sonra hızla yükseltgenir. Örneğin bromla,



Bu iki tepkimenin toplanması, 7.4'teki toplam denklemi verir. Bu, verilerle tutarlı bir kinetik mekanizmadır; yalnızca hız verileri, mekanizmanın mikroskobik elementer basamaklarını tek bir olasılıkla sınırlandıracak biçimde belirlemez.

7.8 — Periyodat, iyot oluşumu ve iyot tüketimi

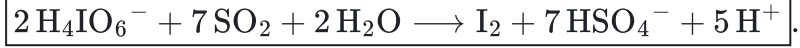
Ek türler şunlardır:

Tür	SMILES
Tetrahidrojen ortoperiyodat iyonu, H_4IO_6^-	[O-][I+](O)(O)(O)(O)[O-]
iyot, I_2	I I
iyodür iyonu, I^-	[I-]
Triiyodür iyonu, I_3^-	I[I-]I

Periyodatın SMILES gösterimi, yüklerin ayrıldığı bir gösterimdir; iyodun yaklaşık oktahedral bir düzende altı oksijen komşusu vardır. Triiyodür doğrusal olup üç merkezli, dört elektronlu bağlanma gösterir; tek bağlar içeren SMILES gösterimi bu bağlanmayı tam olarak betimlemez.

465 nm'de absorbansın artması.

7.7'deki yavaş tepkime kükürt dioksit sağlar. Periyodat, iyoda indirgenirken bu kükürt dioksiti hızla yükseltger:



Stokiyometri elektron denkliğinden elde edilir: iki iyot atomunun her birinin yükseltgenme basamağı +7'den 0'a düşer ve toplam on dört elektron alınır; yedi kükürt dioksit molekülünün her biri iki elektron sağlar.

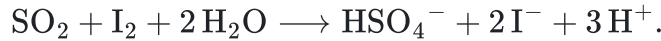
Yavaş ditiyonat bozunma tepkimesinin yedi katı eklendiğinde



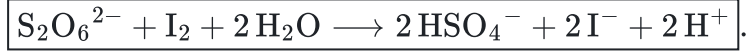
Böylece **yedi ditiyonat iyonu bir iyot molekülü oluşturur** ve 465 nm'deki absorbans artar.

465 nm'de absorbansın azalması.

Periyodat tükendiğinde, yeni oluşan kükürt dioksit iyodu indirger:



Yavaş ditiyonat bozunması da dâhil edildiğinde

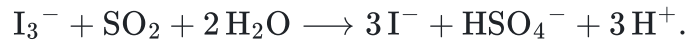


Artık **bir ditiyonat iyonu bir iyot molekülü tüketir**.

İyodür biriktikçe, kalan iyodun bir kısmı triiyodür oluşturur:



Bu, 350 nm'deki geçici sinyali açıklar. Sonunda triiyodür de indirgenir:



İyot absorbansının maksimuma ulaşma süresi.

Maksimum, yaklaşık olarak tüm periyodat iyoda dönüştüğünde ortaya çıkar. Birim hacim başına bozunması gereken ditiyonat miktarı şöyledir:

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2} [\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2} (5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu, başlangıçtaki ditiyonatın yalnızca

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

kadarına karşılık geldiğinden, hızı yaklaşık olarak sabit kabul etmek uygundur:

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Bu nedenle,

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

Asitlik sabit tutulurken ditiyonatın tükenmesi hesaba katıldığında, küçük bir düzeltmeyle şu sonuç elde edilir:

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s.}$$

Her iki tahmin de grafikte tutarlıdır.

Beklenen pik yüksekliği, bağımsız bir stokiyometrik kontrol sağlar. İyot maksimumu yakınındaki az miktarda triiyodür ihmal edildiğinde,

$$[\text{I}_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Beer–Lambert yasası daha sonra

$$A_{465,\max} = \epsilon l [\text{I}_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

sonucunu verir; bu değer grafikteki maksimumla örtüşür.

Triiyodür absorbansının görünürde yüksek olması, derişiminin de benzer ölçüde yüksek olduğu anlamına gelmez: $A_{350} \approx 0.19$ pik değeri yalnızca şu derişime karşılık gelir:

$$[\text{I}_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Eğimlerin oranı.

v , ditiyonat bozunmasının yaklaşık olarak sabit hızını gösterebilir. Triiyodür oluşumundan kaynaklanan geçici yeniden dağılım ihmal edildiğinde,

$$\left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{decrease}} = -v.$$

$A_{465} = \epsilon l [\text{I}_2]$ olduğundan, aynı oran absorbans eğimleri için de geçerlidir:

$$\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}.$$

Dolayısıyla azalan bölgenin eğiminin **mutlak değerce yaklaşık yedi kat daha büyük** olması beklenir. Triiyodür oluşumu ve ditiyonat derişimindeki küçük azalma, bu basit tahminden sapmalara neden olur.

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

Soru 8: Seryum(III) klorür çözeltilerinin fotokimyası

Z Hanım, araştırma projesinde tüm lantanit(III) iyonlarının yeni tasarlanmış kompleksleştirici ligandlarla kompleksleşmesini ölçmeyi amaçlayan parlak bir öğrenciydi. Bir gün, bir spektrofotometrede Ce(III) ve kompleksleştirme yeteneği özellikle zayıf olan bir ligand içeren çözeltinin UV-VIS soğurmasını izliyordu. 12 saatlik deneyin sonunda kapalı küvette küçük kabarcıklar oluştuğunu fark etti. Kısa süre sonra, kabarcık oluşumunu gözlemlemek için ligandın bulunmasının gerekli olmadığını anladı ve deneylerine asitlendirilmiş bir CeCl_3 çözeltisiyle devam etti. Çözeltiyi cihazı çalıştırmadan yalnızca spektrofotometrede beklettiğinde hiç kabarcık

oluşmuyordu. Daha sonra Z Hanım, içine klorür iyonu seçici bir elektrot daldırdığı ve spektrofotometrik ölçümler için düzenli olarak örnek de alabildiği küçük bir kuvars balon kullandı. Klorür iyonu seçici elektrodu iki farklı NaCl çözeltisiyle kalibre ederek şu sonuçları elde etti:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

8.1 Elektrottan okunan gerilim değerine (E) dayanarak bilinmeyen bir örneğin klorür iyonu derişimini hesaplamak için bir formül veriniz.

Z Hanım ayrıca 295 nm'de Ce^{3+} için molar soğurma katsayısını ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve önlem olarak Ce^{4+} için de bu katsayıyı ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) belirledi.

8.2 CeCl_3 içeren bir çözeltide 295 nm'de ölçülen absorbans değerinden (A) Ce^{3+} derişimini hesaplamak için bir formül veriniz (küvetin optik yol uzunluğu: 1.000 cm).

Z Hanım, 0.0100 mol/dm³ CeCl_3 ve 0.1050 mol/dm³ HCl içeren bir çözelti hazırladı ve bir kuvars lambasını açarak deneyine başladı. HCl , 295 nm'de soğurma yapmaz.

8.3 Başlangıçta okunması beklenen absorbans ($A_{295 \text{ nm}}$) ve gerilim (E) değerleri neydi?

Nicel deneyden önce Z Hanım, oluşan gazı dikkatle nötrleştirilmiş bir metil oranj (asit-baz ve redoks indikatörü) çözeltisinde topladı. Çözeltiden kabarcıkların geçtiğini görmesine rağmen bir gün sonra bile renk değişmedi veya solmadı.

8.4 Aydınlatılan örnekteki elementlerden oluşan ve bu deneyin sonuçlarına göre bulunması mümkün olmayan iki gazın formülünü veriniz.

Nicel deneyi sırasında absorbans ve gerilim değerlerini düzenli olarak kaydetti. Spektrofotometrik ölçümlerin belirsizliği ± 0.002 , gerilim ölçümlerinin doğruluğu ise $\pm 0.3 \text{ mV}$ 'tur.

zaman (dk)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 Ce^{3+} , Cl^- ve H^+ derişimlerinin ortalama değişim hızlarını tahmin ediniz.

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = d[\text{Cl}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt = ?$$

Ertesi gün Z Hanım, şiddeti 0.0500 W olan yoğun bir tek renkli ışık demeti (254 nm) kullandı. Bu ışığı, daha önce kullandığı aynı asidik CeCl_3 çözeltisiyle doldurulmuş 5 cm uzunluğunda bir kuvars fotoreaktörden geçirdi. 254 nm'de Ce^{3+} için molar soğurma katsayısını ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ölçtü.

8.6 Bu deney düzeneğinde ışığın yüzde kaç soğurulur?

Düzenek, gazı önce eser miktardaki su buharını uzaklaştıran bir kurutma tüpünden, ardından hacmi 68 cm³ olan kapalı bir hazneye geçirmesine olanak sağlıyordu. Haznede yüksek hassasiyetli bir manometre ve bir ateşleyici bulunuyordu. Önce hazneyi 102165 Pa basınca kadar kuru argonla doldurdu, ardından lambayı açtı. 18.00 saat içinde basınç 114075 Pa'a ulaştı. Düzeneğin sıcaklığı 22.0 °C idi.

8.7 Haznede toplanan gazın madde miktarını tahmin ediniz.

Bu noktada Z Hanım ışığı kapattı ve ateşleme düğmesine bastı. Hazne başlangıç sıcaklığına kadar soğuduğunda son basınç 104740 Pa oldu.

8.8 Oluşan ve toplanan gazın (veya gazların) formülünü (veya formüllerini) öneriniz ve aydınlatma altında gerçekleşen ilk kimyasal tepkimenin denkleştirilmiş denklemini veriniz.

8.9 Ateşlemeden önce hazne 24 saat boyunca doldurulsaydı, ateşlemeden sonraki son basınç ne olurdu?

8.10 Ce(III) çözeltisinde ürün oluşumunun kuantum verimini tahmin ediniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1** Klorür iyonu, Cl^- ($[\text{Cl}-]$), için:

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV}+32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.2** Başlangıç çözeltisindeki seryum(III) iyonu, Ce^{3+} ($[\text{Ce}+3]$), için:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.3** $A_{295 \text{ nm}} = 0.352$, $E = 19.2 \text{ mV}$.

- **8.4** Hidrojen klorür, HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$), ve klor, Cl_2 (ClCl).

- **8.5** Üç ortalama hızın tümü de sıfırdan ayırt edilemez:

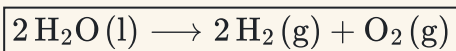
$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Burada H^+ , hidrojen iyonunu veya protonu ($[\text{H}+]$) gösterir.

- **8.6** $100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%$.

- **8.7** $n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

- **8.8** 2 : 1 mol oranında hidrojen, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$), ve oksijen, O_2 ($\text{O}=\text{O}$). Su (O),



aydınlatma altında, seryum(III)'ün fotokatalizör olarak görev yapmasıyla fotokimyasal ayrışmaya uğrar.

- **8.9** $p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}$.

- **8.10** Her iki gaz ürün de hesaba katıldığında:

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ soğurulan foton başına molekül.}$$

Ürünlerin ayrı ayrı verimleri şöyledir:

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

Çözüm

SMILES gösterimleri kimyasal türleri ve atomlar arasındaki bağlanmayı belirtir; sulu ortamda solvatasyonu veya seryumun koordinasyon geometrisini göstermez. Oksijenin $O=O$ SMILES gösterimi, temel hâlinin triplet spinini kodlamaz.

8.1

Klorür elektrodunun derişime yanıtı logaritmiktir:

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[Cl^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

İki kalibrasyon derişimi arasında on kat fark vardır; buradan

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

$1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ derişiminde logaritma sıfırdır; dolayısıyla $a = -32.2 \text{ mV}$ olur. Bu nedenle,

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[Cl^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

ve buradan

$$\boxed{[Cl^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

Beer–Lambert yasası şöyledir:

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Seryumun seryum(III) olarak bulunduğu bir çözelti için,

$$[Ce^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

dolayısıyla

$$\boxed{[Ce^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Seryum(IV), Ce^{4+} ($[Ce^{4+}]$), de bulunsaydı, onun katkısının da hesaba katılması gerekirdi:

$$A = \ell (\varepsilon_3 [Ce^{3+}] + \varepsilon_4 [Ce^{4+}]).$$

8.3

Seryum(III) klorür, $CeCl_3$ ($[Ce^{3+}] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-]$), her seryum iyonu başına üç klorür iyonu sağlar. Çözünmüş hidrojen klorür, formül birimi başına bir klorür iyonu sağlar. Böylece,

$$[Cl^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Başlangıç absorbanası şöyledir:

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

Başlangıç elektrot gerilimi şöyledir:

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

ya da

$$E_0 = 19.2 \text{ mV.}$$

8.4

Bulunmadığı sonucuna varılan iki gaz şunlardır:

- **Hidrojen klorür, HCl:** çözünmesi, dikkatle nötrleştirilmiş indikatör çözeltisini asitlendirir ve metil oranjin rengini değiştirir.
- **Klor, Cl₂:** indikatörü yükseltgeyerek rengini giderirdi; suyla tepkimesi de çözeltiyi asitlendirir.

Ne renk değişimi ne de solma görülmesi, bu nitel deneyde bu gazların saptanabilir miktarlarda bulunmadığını gösterir.

8.5

Sabit bir absorbans ve sabit bir elektrot gerilimi, belirtilen belirsizlikler içinde tüm ölçüm değerleriyle uyumludur. Özellikle, başlangıç ve bitiş değerleri arasındaki değişimler yalnızca şöyledir:

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV.}$$

İkisi de derişimde bir değişim eğilimi ortaya koymaz.

Absorbans ayrıca seryum(III)'ün seryum(IV)'e saptanabilir bir net dönüşümünü de dışlar. Korunan toplam seryum derişimi $c_T = c_3 + c_4$ olsun. Bu durumda

$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

Şu fark nedeniyle,

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

az miktarda seryum(IV) birikmesi bile absorbansı belirgin biçimde artırır. Ölçümler, seryumun yükseltgenme basamaklarının dağılımında saptanabilir bir net değişim göstermemektedir.

Sabit elektrot gerilimi de benzer biçimde klorür derişiminde saptanabilir bir değişim olmadığını gösterir. Bu asitlikte yük dengesi şu bağıntıyı verir:

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Cl}^-].$$

Sonuç olarak hidrojen iyonu derişimi de deneysel çözünürlük sınırları içinde sabit kalır:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

8.6

254 nm'de fotoreaktör boyunca absorbans şöyledir:

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

$A = -\log_{10}(I/I_0)$ olduğundan,

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

Dolayısıyla, soğurulan yüzde şöyledir:

$$100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$$

Gelen ışığın hemen hemen tamamı soğurulur.

8.7

Argon, Ar ($[\text{Ar}]$), miktarı değişmeden kalır. Sabit hacim ve sıcaklıkta basınç artışı bu nedenle yeni toplanan gazdan kaynaklanır:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa.}$$

Şu değerler

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K,}$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Böylece, verilen hacmin hassasiyetine uygun olarak,

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

8.8

Basıncıdaki belirgin düşüşün gösterdiği gibi, gaz karışımı ateşlendiğinde tepkimeye girer. Hidrojen yanıcıdır; oksijen ise başlangıçta argonla dolu olan haznede yanma için gerekli yükseltgeni sağlar. Her iki gaz da metil oranj indikatörünün değişmeden kalmasıyla uyumludur.

Çözeltide yapılan ölçümler, seryum(III), klorür veya hidrojen iyonlarının saptanabilir bir net tüketimini göstermemektedir. Dolayısıyla, gözlemlerle uyumlu toplam süreç, ışık etkisiyle suyun ayrışmasıdır:



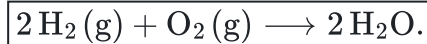
Seryum(III) ışığı soğurur ve toplam süreç sonunda yeniden oluşur. Gazlar şu mol oranında üretilir:

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

Buna göre 18 saat sonundaki miktarları şöyledir:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$
$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Ateşleme, toplam tepkimeyi tersine çevirir:



Soğumadan sonra yeni oluşan su, sıvı ve buhar fazları arasında dağılır.

8.9

Hazne başlangıç sıcaklığına döndüğünde argonun kısmi basıncı da başlangıç değerine döner. Böylece, 18 saatlik deneyden sonra su buharının basınca katkısı şöyledir:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa.}$$

Yanma, toplanan gazın her üç molekülü başına iki su molekülü üretir. Bu suyun tamamı gaz hâlinde kalsaydı basınca katkısı şöyle olurdu:

$$p_{\text{H}_2\text{O, tamamı buhar}} = \frac{2}{3}(11910) = 7940 \text{ Pa.}$$

Gözlenen katkı belirgin biçimde daha küçüktür; dolayısıyla suyun bir kısmı yoğuşmuştur. Bu nedenle sıvı su mevcuttur ve buhar son sıcaklıkta doygundur.

Gazların 24 saat boyunca toplanması, ateşleme sırasında daha fazla su oluşmasını sağlar. Aynı son sıcaklıkta, ilave su sıvı miktarını artırırken denge buhar basıncı aynı kalır. Dolayısıyla,

$$p_{\text{final, 24h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa.}$$

8.10

Kuantum verimi, soğurulan foton başına oluşan ürün molekülü sayısıdır. 8.6'ya göre gelen fotonların hemen hemen tamamı soğurulur.

18.00 saatte sağlanan ışık enerjisi şöyledir:

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J.}$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ve $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ kullanıldığında, 254 nm dalga boyundaki bir fotonun enerjisi şöyledir:

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ile, soğurulan fotonların madde miktarı şöyledir:

$$n_{\gamma} = \frac{Q}{N_A E_{\gamma}} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Yeni oluşan tüm gaz molekülleri hesaba katıldığında,

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_{\gamma}} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

Bu, yaklaşık olarak **soğurulan her 100 foton başına 4.8 gaz molekülü** anlamına gelir.

Her ürün için ayrı ayrı,

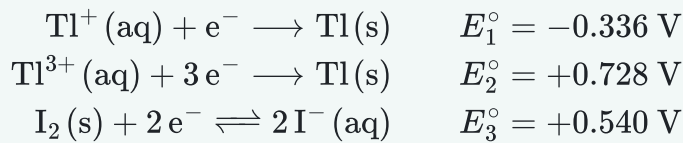
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Talyum iyodürleri

Talyum iki farklı yükseltgenme basamağında bulunur: Tl^+ ve Tl^{3+} . İyodür iyonları, sulu çözeltilerde iyotla birleşerek triiyodür iyonlarını (I_3^-) oluşturabilir.

İlgili bazı tepkimelerin standart redoks potansiyelleri şöyledir:



$\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$ tepkimesinin denge sabiti: $K_1 = 0.459$.

Bu sorunun tamamında $T = 25^\circ \text{C}$ kullanınız.

9.1 Aşağıdaki tepkimeler için E_4° ve E_5° redoks potansiyellerini hesaplayınız:



9.2 Bir talyum iyonu ve anyon olarak herhangi bir sayıda iyodür ve/veya triiyodür iyonu içeren, kuramsal olarak mümkün tüm nötr bileşiklerin basit formüllerini yazınız.

İki farklı bileşiğe ait olabilecek bir basit formül vardır. Bu hangisidir? Standart redoks potansiyellerine göre, yukarıda sözü edilen iki izomerden hangisi standart koşullarda karardır? Talyum iyodürün diğer izomerinin izomerleşmesine ait kimyasal tepkimeyi yazınız.

Kompleks oluşumu bu dengeyi kaydırabilir. $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ tepkimesinin toplam kompleks oluşum sabiti $\beta_4 = 10^{35.7}$ değerindedir.

9.3 Talyum iyodürün daha kararlı izomerinin çözeltisi aşırı miktarda KI ile muamele edildiğinde gerçekleşen tepkimeyi yazınız. Bu tepkimenin denge sabiti K_2 'yi hesaplayınız.

Daha kararlı izomerin çözeltisi kuvvetli bazik bir reaktifle muamele edilirse siyah bir maddenin çıktığı gözlenebilir. Çökeltinin su içeriği uzaklaştırıldıktan sonra kalan madde, kütlece %89.5 talyum içerir.

9.4 Bu bileşiğin basit formülü nedir? Hesaplamalarınızı gösteriniz. Oluşumu için denkleştirilmiş bir tepkime denklemi yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 9.1

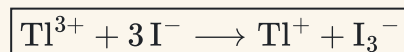
$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

• 9.2 Olası basit formüller şunlardır:



Altı iyonik bileşim vardır; çünkü TlI_3 , talyum(III) iyodür veya talyum(I) triiyodür olabilir.

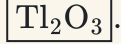
Kararlı izomer talyum(I) triiyodürdür ve biçimsel iyonik SMILES gösterimi $[\text{Tl}^+].[I^-]_3$ şeklindedir.



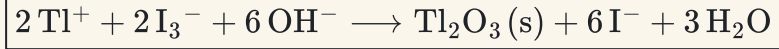
• 9.3 SMILES gösterimi $[\text{Tl}^+](\text{I})(\text{I})(\text{I})$ olan tetraiyodotalat(III), $[\text{TlI}_4]^-$, oluşur:

$$\text{Tl}^+ + \text{I}_3^- + \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{TlI}_4]^- , \quad K_2 \approx 5.0 \times 10^{11}.$$

• **9.4** Kurutulmuş çökelti **talyum(III) oksittir:**



Biçimsel iyonik formül biriminin SMILES gösterimi $[\text{Tl}+3] \cdot [\text{Tl}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$ şeklindedir.



Çözüm

Şu değerleri kullanıyoruz:

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

Aşağıda kullanılan türler arasında talyum(I) iyonu $[\text{Tl}+]$, talyum(III) iyonu $[\text{Tl}+3]$, iyodür iyonu $[\text{I}-]$, iyot II ve triiyodür iyonu $\text{I}[\text{I}-]\text{I}$ yer alır. Triiyodür doğrusaldır; SMILES gösterimi, üç merkezli dört elektronlu bağ yapısını tam olarak betimlemez.

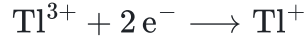
İyonik katılar için noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri, ayrı molekülleri veya kristal örgüleri değil, biçimsel iyonik formül birimlerini belirtir.

9.1 — Standart indirgenme potansiyelleri

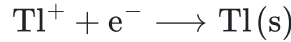
Potansiyeller, Gibbs enerjileri üzerinden birleştirilmelidir:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ.$$

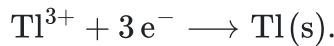
Şu tepkime



ile



toplandığında



elde edilir.

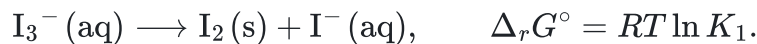
Dolayısıyla,

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

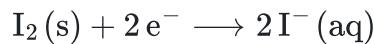
buradan

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

İkinci potansiyel için triiyodür oluşum tepkimesini ters çeviririz:



Bu tepkimeyi



tepkimesine eklediğimizde istenen yarı tepkime elde edilir:



Buna göre,

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

ve

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V.} \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — Olası bileşikler ve kararlı izomer

İzin verilen her iki anyon, I^- ve I_3^- , -1 yük taşır. Dolayısıyla nötr bir bileşik, her Tl^+ başına bir anyon veya her Tl^{3+} başına üç anyon gerektirir.

Talyum iyonu başına iyodür iyonlarının sayısı m , triiyodür iyonlarının sayısı ise n olsun. Elektriksel nötrlük koşulu

$$m + n = z,$$

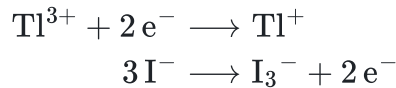
eşitliğini gerektirir; burada $z = 1$ veya 3 'tür. Toplam iyot atomu sayısı $m + 3n$ 'dir.

Böylece izin verilen tüm birleşimler elde edilir:

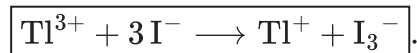
Basit formül	Formül birimi başına iyon içeriği	Adı ve biçimsel formül biriminin SMILES gösterimi
TlI	Tl^+, I^-	Talyum(I) iyodür — $[Tl+] \cdot [I-]$
TlI_3	Tl^+, I_3^-	Talyum(I) triiyodür — $[Tl+] \cdot I[I-]I$
TlI_3	$Tl^{3+}, 3 I^-$	Talyum(III) iyodür — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot [I-] \cdot [I-]$
TlI_5	$Tl^{3+}, 2 I^-, I_3^-$	Talyum(III) diiyodür triiyodür — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot [I-] \cdot I[I-]I$
TlI_7	$Tl^{3+}, I^-, 2 I_3^-$	Talyum(III) iyodür bis(triiodür) — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I$
TlI_9	$Tl^{3+}, 3 I_3^-$	Talyum(III) tris(triiodür) — $[Tl+3] \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I$

Dolayısıyla iki kez yer alan basit formül TlI_3 'tür.

Tercih edilen izomeri belirlemek için talyum(III)'ün indirgenmesi ile iyodürün yükseltgenmesini birleştiririz:



Net tepkime şöyledir:



Bu tepkimenin standart hücre potansiyeli

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_4^\circ - E_5^\circ = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

ve dolayısıyla

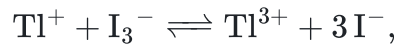
$$\Delta_r G^\circ = -2FE_{\text{cell}}^\circ \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Gibbs enerjisinin negatif olması, istenen standart hâl karşılaştırmasında **talyum(I) triiyodürün tercih edildiğini** gösterir. İzomerleşme, talyum(III) iyodürü talyum(I) triiyodüre dönüştürür.

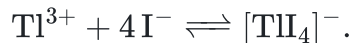
9.3 — Aşırı miktarda iyodür ile tepkime

Potasyum iyodürün, KI , formül biriminin SMILES gösterimi $[K+].[I-]$ şeklindedir; potasyum iyonu $[K+]$ seyirci iyonudur.

Kompleks oluşumu talyum(III)'ü kararlı hâle getirir. Önceki redoks tepkimesinin tersi olan

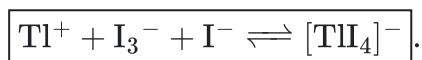


tepkimesini



tepkimesine ekleriz.

Tl^{3+} ve üç iyodür iyonu sadeleştirildiğinde



elde edilir.

Ürün, tetrahedral koordinasyona sahip tetraiyodotalat(III), $[Tl^-](I)(I)(I)I$, iyonudur. Bu kovalent SMILES gösteriminde merkez atomun biçimsel yükü -1 'dir; talyumun **yükseltgenme basamağı** $+3$ **olarak kalır**. SMILES, tetrahedral bağ açılarını belirtmez.

K_{iso} , 9.2'deki ileri yöndeki izomerleşmenin denge sabitini gösterebilir. O hâlde

$$\ln K_{iso} = \frac{2F(E_4^\circ - E_5^\circ)}{RT},$$

veya 298.15 K sıcaklıkta,

$$\log_{10} K_{iso} = \frac{2(E_4^\circ - E_5^\circ)}{0.059159 V} \approx 24.003.$$

Kompleks oluşum tepkimesi **ters** yöndeki izomerleşmeye eklendiğinden,

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{iso}}.$$

Böylece,

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$

$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

Bu boyutsuz termodinamik denge sabiti çok büyüktür; bu da aşırı miktarda iyodürün neden talyum(III) kompleksini oluşturduğunu açıklar.

9.4 — Siyah çökeltinin tanımlanması ve oluşumu

Kuvvetli bazik çözeltide çökeltmenin ardından suyun uzaklaştırılması, bir metal oksidi düşündürür. Kurutulmuş oksit için 100.0 g maddeyi ele alalım:

$$m(Tl) = 89.5 \text{ g}, \quad m(O) = 10.5 \text{ g}.$$

$M(Tl) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(O) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

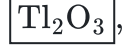
$$n(Tl) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol.}$$

Buna göre,

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

Basit formül



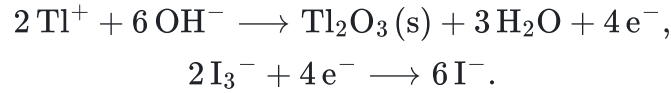
yani talyum(III) oksittir. Biçimsel iyonik gösterimi talyum(III) ve oksit iyonlarını içerir; oksit iyonunun SMILES gösterimi $[\text{O}-2]$ şeklindedir.

Hesaplanan talyum kütle kesri bu tanımlamayı doğrular:

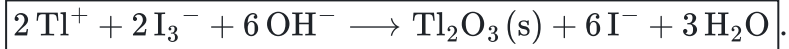
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

bu değer verilen 89.5% ile uyumludur.

Bu oksidin oluşumu sırasında talyum(I), talyum(III)'e yükseltgenirken triiyodür, iyodüre indirgenir. Bazik çözeltide denkleştirilmiş yarı tepkimeler şöyledir:



Burada hidroksit iyonunun SMILES gösterimi $[\text{OH}-]$, suyun SMILES gösterimi ise O şeklindedir. Yarı tepkimeler toplandığında



elde edilir.

Bu denklem kuru oksidin oluşumunu betimler; başlangıçta hidratlı olan çökeltideki su, kurutma sırasında uzaklaştırılır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.