

# ICHO 2010

Teorik sorular ve çözümler · Tokyo, Japonya · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2010/

## Soru 1: Lord Rayleigh ve argonun keşfi

1894 yılında Lord Rayleigh, Tablo 1 ve 2'de gösterildiği gibi, kimyasal yolla hazırlanan azotun kütlesinin atmosferden elde edilen azotun kütlesinden farklı olduğunu bildirdi. Daha sonra bu farkın, *atmosferik azotta* argon bulunmasından kaynaklandığı anlaşıldı. Gazların kütleleri, atmosfer basıncında ( $1.013 \cdot 10^5$  Pa) hacmi bilinen bir cam kap kullanılarak ölçüldü.

Tablo 1. Kaptaki Kimyasal Yolla Elde Edilen Azotun Kütlesi

|                                                         |                 |
|---------------------------------------------------------|-----------------|
| Azot monoksitten                                        | 2.3001 g        |
| Diazot monoksitten                                      | 2.2990 g        |
| Kızıl kor sıcaklığında saflaştırılmış amonyum nitritten | 2.2987 g        |
| Üreden                                                  | 2.2985 g        |
| Soğukta saflaştırılmış amonyum nitritten                | 2.2987 g        |
| <b>Ortalama</b>                                         | <b>2.2990 g</b> |

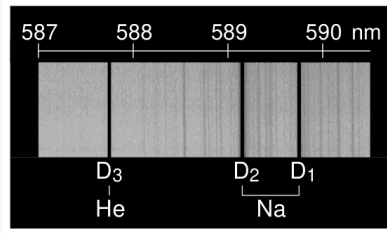
Tablo 2. Kaptaki Atmosferik Azotun Kütlesi

|                                                            |                 |
|------------------------------------------------------------|-----------------|
| O <sub>2</sub> sıcak bakırla uzaklaştırıldı (1892)         | 2.3103 g        |
| O <sub>2</sub> sıcak demirle uzaklaştırıldı (1893)         | 2.3100 g        |
| O <sub>2</sub> demir(II) hidroksitle uzaklaştırıldı (1894) | 2.3102 g        |
| <b>Ortalama</b>                                            | <b>2.3102 g</b> |

**1.1** Saf azot olması gereken *kimyasal yolla elde edilen azotun* ortalama kütlesinden, Rayleigh'in kullandığı kabın  $V$  [m<sup>3</sup>] hacmini hesaplayınız. Ölçümlerin 15.0 °C sıcaklıkta yapıldığını varsayınız.

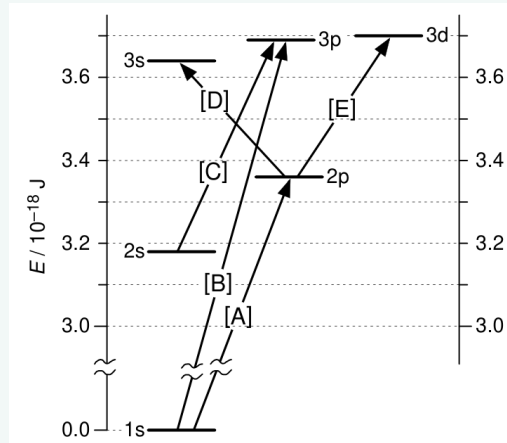
**1.2** Argon ve azotun tek bileşenler olduğunu varsayarak, Rayleigh'in *atmosferik azotundaki* argonun  $x$  mol kesrini tahmin ediniz. Hesaplamada *atmosferik azotun* ve *kimyasal yolla elde edilen azotun* ortalama kütlelerini kullanınız.

Ramsay ve Clève, 1895 yılında birbirlerinden bağımsız olarak ve hemen hemen aynı zamanda, kleveyitte (uranyum oksit ile kurşun, toryum ve nadir toprak elementlerinin oksitlerinden oluşan bir mineral; uraninitin saf olmayan bir türü) helyumu keşfettiler. Kayaçtan elde edilen gaz, yaklaşık 588 nm'de kendine özgü bir spektroskopik çizgi (Şekil 1'de D<sub>3</sub> ile gösterilmiştir) veriyordu. Bu çizgi ilk kez 1868'deki bir tam Güneş tutulması sırasında, Güneş'in bir protüberansının spektrumunda, sodyumun iyi bilinen D<sub>1</sub> ve D<sub>2</sub> çizgilerinin yakınında gözlenmişti.



Şekil 1. 588 nm civarındaki spektral çizgiler

**1.3** Dalga boyu, Şekil 1'de gösterilen helyumun D<sub>3</sub> çizgisinin dalga boyuna eşit olan bir fotonun  $E$  [J] enerjisini hesaplayınız.



Şekil 2. Bir elektron 1s orbitalinde bulunurken helyumun atomik orbitallerinin enerji diyagramı.

Şekil 2, helyumun atomik orbitallerinin enerji diyagramını göstermektedir. Oklar, spektroskopik ilkeye göre "izinli" geçişleri göstermektedir.

1.4 Şekil 2'de gösterilen [A] ile [E] arasındaki geçişlerden, helyumun  $D_3$  çizgisine karşılık gelen geçişi belirleyiniz. Aşağıdakilerden birini işaretleyiniz:

☐ [A] ☐ [B] ☐ [C] ☐ [D] ☐ [E]

1.5 Aşağıdaki [A] ile [D] arasındaki denklemlerden hangisi klevayitte helyum bulunmasını açıklar? Birini işaretleyiniz.

- ☐ [A]  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- ☐ [B]  $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2 \text{He}$
- ☐ [C]  $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- ☐ [D]  $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2 n$

Argon, *malakon* gibi minerallerde de bulunur.

1.6 Aşağıdaki [A] ile [D] arasındaki denklemlerden hangisi kayaçlarda argon bulunmasını açıklar? Birini işaretleyiniz.

- ☐ [A]  $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- ☐ [B]  $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- ☐ [C]  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \epsilon/\beta^+$  (electron capture / positron emission)
- ☐ [D]  $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

Argon ve helyumun tek atomlu olduğuna ilişkin en güçlü kanıtlardan biri, sabit basıncıdaki ısı kapasitesinin sabit hacimdeki ısı kapasitesine oranı olan  $\gamma = C_p/C_V$  değeridir; bu oran tek atomlu bir gaz için tam olarak  $5/3$  ( $1.67 \pm 0.01$ ) olur. Bu oran, ses hızı  $v_s$  ölçülerek aşağıdaki denklem yardımıyla elde edilmiştir. Burada  $f$  ve  $\lambda$  sesin frekansı ve dalga boyudur;  $R$ ,  $T$  ve  $M$  ise sırasıyla molar gaz sabitini, mutlak sıcaklığı ve molar kütleyi gösterir.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Bilinmeyen bir gaz örneğinde,  $f = 3520 \text{ Hz}$  ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ) frekansta,  $15.0^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve atmosfer basıncında ( $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) sesin dalga boyu  $\lambda = 0.116 \text{ m}$  olarak ölçülmüştür. Gazın bu koşullardaki  $\rho$  yoğunluğu  $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$  olarak ölçülmüştür.

1.7 Bu gazın  $M$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] molar kütlesini hesaplayınız.

1.8 Bu gaz örneği için  $\gamma$  ısı kapasitesi oranını hesaplayınız.

1.9 Bu gaz hangisidir? [A] ile [D] arasından seçip işaretleyiniz.

- ☐ [A] HCl
- ☐ [B] HF
- ☐ [C] Ne
- ☐ [D] Ar

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- 1.1:  $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .
- 1.2:  $x = 0.0114$ ; bu,  $1.14 \text{ mol}\%$  argona karşılık gelir.
- 1.3: Foton başına  $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$ .
- 1.4: [E],  $2p \leftrightarrow 3d$  geçişi; emisyon  $3d \rightarrow 2p$  yönündedir.
- 1.5: [A], uranyum-238'in alfa bozunması.
- 1.6: [C], potasyum-40'ın argon-40'a dönüşümü.
- 1.7:  $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ .
- 1.8:  $\gamma = 1.40$ .
- 1.9: [B], hidrojen florür, HF, SMILES [H]F.

## Çözüm

Hesaplamalarda ideal gaz modeli kullanılır ve sıcaklık şöyledir:

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

Soru metninde fiziksel sabitler verilmemiştir; burada kullanılan standart değerler şunlardır:

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

### 1.1

Saf azot, molar kütlesi  $28.02 \text{ g mol}^{-1}$  olan moleküler azottur,  $\text{N}_2$ , SMILES  $\text{N}\#\text{N}$ . Kaptaki madde miktarı şöyledir:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

$pV = nRT$  bağıntısından,

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

### 1.2

Argonun,  $\text{Ar}$ , SMILES  $[\text{Ar}]$ , molar kütlesi  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$  değerindedir.

Aynı basınç, sıcaklık ve kap hacminde, saf azot ile karışımın içerdiği toplam gaz madde miktarı aynıdır. Argonun mol kesri  $x$  ise karışımın ortalama molar kütlesi şöyledir:

$$\bar{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

Buna göre,

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\bar{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

Çözüldüğünde,

$$x = \left( \frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

ve dolayısıyla

$$\boxed{x = 0.0114 \quad \text{veya} \quad 1.14 \text{ mol}\%}.$$

Bu, Rayleigh'in oksijeni uzaklaştırılmış atmosferik örneğindeki argon kesridir.

### 1.3

Helyum çizgisinin —helyum,  $\text{He}$ , SMILES  $[\text{He}]$ — dalga boyu yaklaşık  $588 \text{ nm}$  değerindedir. Foton enerjisi şöyledir:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Böylece,

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Çizginin dalga boyunu daha hassas biçimde yaklaşık  $587.7 \text{ nm}$  olarak okumak, üç anlamlı basamakla aynı sonucu verir.

### 1.4

Foton enerjisi, iki düzey arasındaki enerji farkına eşit olmalıdır:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Şekil 2'ye göre  $2p$  ve  $3d$  düzeyleri sırasıyla yaklaşık  $3.36 \times 10^{-18} \text{ J}$  ve  $3.70 \times 10^{-18} \text{ J}$  enerjilerindedir. Aralarındaki enerji farkı

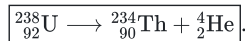
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J},$$

olup foton enerjisiyle uyuşur.

Bu nedenle **[E]'yi işaretleyiniz**. Yukarı yönlü ok, soğurmaya,  $2p \rightarrow 3d$ , gösterir; aynı spektral çizginin emisyonu  $3d \rightarrow 2p$  geçişine karşılık gelir. Diğer elektron  $1s$  orbitalinde kalır.

### 1.5

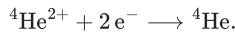
Uranyum-238 alfa bozunmasına uğrar:



Hem nükleon sayısı hem de çekirdek yükü korunur:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

Yayılan alfa parçacığı bir helyum-4 çekirdeğidir,  ${}^4\text{He}^{2+}$ , SMILES  $[\text{He}+2]$ . Yavaşladıktan sonra iki elektron alır:

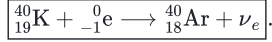


Bunun sonucunda mineralde birikebilen nötr helyum-4, SMILES  $[\text{He}]$ , oluşur.

Bu nedenle **[A]'yı işaretleyiniz**. SMILES kimyasal türü tanımlar; nükleer dönüşüm ise izotop denklemiyle belirtilir.

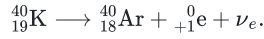
### 1.6

Potasyum-40, elektron yakalama yoluyla argon-40 oluşturabilir:



Burada  $\nu_e$  bir elektron nötrinosudur. Kütle numarası 40 olarak kalırken çekirdek yükü 19'dan 18'e düşer.

[C] seçeneğinde yer alan pozitron emisyonu alternatifi şöyledir:



Her iki süreç de kayaçlarda hapsolmuş hâlde kalabilen argon-40,  ${}^{40}\text{Ar}$ , SMILES [40Ar], üretir. Bu nedenle **[C]'yi işaretleyiniz.**

### 1.7

İdeal gaz denklemi,  $n = m/M$  ve  $\rho = m/V$  ile birleştirildiğinde,

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Dolayısıyla,

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

Yalnızca belirtilen yoğunluk belirsizliğinin yayılımı hesaba katıldığında,

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Böylece bu belirsizliği gösteren sonuç şöyledir:

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

### 1.8

Ölçülen ses hızı şöyledir:

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

Verilen bağıntı yeniden düzenlenip  $M = \rho RT/p$  yerine konulduğunda,

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

Buna göre,

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

Yalnızca yoğunluk belirsizliği hesaba katıldığında

$$\delta \gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

yani yaklaşık  $\gamma = 1.399 \pm 0.008$  elde edilir.

### 1.9

Ölçülen molar kütle yaklaşık  $20.1 \text{ g mol}^{-1}$  değerindedir. Bu, molar kütleleri sırasıyla yaklaşık 36.46 ve  $39.95 \text{ g mol}^{-1}$  olan hidrojen klorürü,  $\text{HCl}$ , SMILES [H]Cl, ve argonu,  $\text{Ar}$ , SMILES [Ar], eler.

Hem  $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$  molar kütleli hidrojen florür,  $\text{HF}$ , SMILES [H]F, hem de  $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$  molar kütleli neon,  $\text{Ne}$ , SMILES [Ne], molar kütle ölçümüyle uyumludur.

Isı kapasitesi oranı bu ikisini ayırt eder. Neon gibi tek atomlu bir ideal gaz için

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_P = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

Öteleme ve dönme hareketlerinin etkin olduğu, ancak titreşimsel uyarılmanın ihmal edilebildiği iki atomlu bir ideal gaz için

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

Ölçülen oran, iki atomlu gazla uyumludur. Bu nedenle **[B]'yi işaretleyiniz: hidrojen florür, HF, SMILES [H]F.**

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 2: Alkali metal halojenürlerin kristal yapısı

### Alkali metal halojenürün kristal yapısı

İyonik bileşiklerin kristallerinde katyonlar genellikle anyonların en sıkı paketlenmiş örgüsündeki boşluklara yerleşir. Sodyum klorür gibi bir iyonik kristalin yapısı, katyonlar en yakın anyonlarla temas hâlinde olduğunda kararlı olur.

**2.1** Sodyum klorür kristalinde hem  $\text{Na}^+$  hem de  $\text{Cl}^-$  iyonları yüzey merkezli kübik bir örgü oluşturur. Bir birim hücredeki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının sayılarını ve sodyum klorür kristalindeki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının koordinasyon sayılarını belirtiniz.

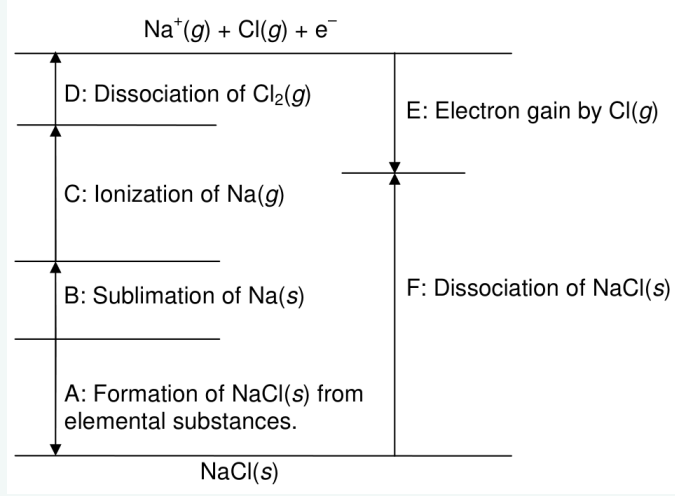
**2.2** Sodyum klorür kristalindeki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının iyon yarıçapları sırasıyla  $0.102 \text{ nm}$  ve  $0.181 \text{ nm}$ 'dir.

Sodyum klorür kristalinin yoğunluğunu [ $\text{kg m}^{-3}$ ] hesaplayınız.

### Born-Haber çevrimi ve örgü entalpisi

Sodyum klorür gibi iyonik inorganik bileşiklerde, gaz hâlindeki iyonlardan örgü oluşumunun ısısı çok yüksektir ve entropi değişiminin katkısı küçüktür. Bu nedenle örgü oluşum entalpisi, Born-Haber çevrimi kullanılarak entalpi verilerinden tahmin edilir.

2.3 Aşağıdaki şekil, NaCl'nin Born-Haber çevrimini göstermektedir. "g" ve "s" etiketleri sırasıyla "gaz" ve "katı" hâlleri temsil etmektedir. A ve F basamaklarındaki kimyasal denklemleri yazınız.



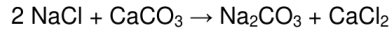
2.4 Yukarıdaki Born-Haber çevriminin ilgili basamaklarına ait aşağıdaki entalpi verilerini kullanarak NaCl'nin örgü oluşum entalpisini [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] hesaplayınız.

| NaCl(s) oluşumu           | Na(s) süblimleşmesi      | Na(g) iyonlaşması        | Cl <sub>2</sub> (g) ayrışması | Cl(g)'nin elektron alması |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| -411 $\text{kJ mol}^{-1}$ | 109 $\text{kJ mol}^{-1}$ | 496 $\text{kJ mol}^{-1}$ | 242 $\text{kJ mol}^{-1}$      | -349 $\text{kJ mol}^{-1}$ |

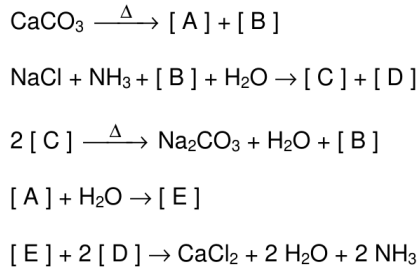
### Amonyak-soda yöntemiyle (Solvay yöntemi) sodyum karbonat sentezi

Sodyum karbonat (susuz soda külü), cam, ilaç, alkali deterjan vb. üretiminde kullanılan bir ham maddedir.

2.5 Amonyak-soda yöntemindeki toplam kimyasal tepkime aşağıdaki gibi gösterilir:



Sodyum klorür ile kalsiyum karbonat arasındaki bu tepkime doğrudan gerçekleşmez. Yöntem, amonyağın yer aldığı aşağıdaki beş tepkimeden oluşur:



Burada  $\Delta$ , ısı işlem uygulanmasını temsil etmektedir. Yukarıdaki tepkimelerde [A] – [E] yerine uygun bileşiklerin kimyasal formüllerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

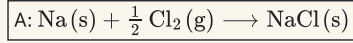
### Cevaplar

Aşağıdaki tuzlara ait SMILES gösterimleri, bu tuzları oluşturan iyonları belirtir. Uzanan kristal örgüsünü veya koordinasyon geometrisini kodlamazlar.

- 2.1: Geleneksel kübik birim hücre **4 sodyum iyonu**,  $\text{Na}^+$ , [Na+], ve **4 klorür iyonu**,  $\text{Cl}^-$ , [Cl-], içerir. Her iki iyonun da koordinasyon sayısı **6** olup **oktahedral koordinasyon** gösterirler.
- 2.2: Sodyum klorür, NaCl, [Na+] . [Cl-], için

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

• 2.3:



Sodyum [Na] ile; klor (diklor) ise ClCl ile gösterilir. Sodyumun SMILES gösterimi metalik örgüyü tanımlamaz.

• 2.4:

$$\Delta H_{\text{örgü oluşumu}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ters süreç olan F basamağı için  $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerindedir.

• 2.5:

**A:** kalsiyum oksit, CaO, [Ca+2] . [O-2]

**B:** karbon dioksit, CO<sub>2</sub>, O=C=O

**C:** sodyum hidrojen karbonat (sodyum bikarbonat), NaHCO<sub>3</sub>, [Na+] . OC(=O) [O-]

**D:** amonyum klorür, NH<sub>4</sub>Cl, [NH4+] . [Cl-]

**E:** kalsiyum hidroksit, Ca(OH)<sub>2</sub>, [Ca+2] . [OH-] . [OH-]

## Çözüm

### 2.1

Köşelerinde ve yüzey merkezlerinde klorür iyonlarının bulunduğu geleneksel kübik hücreyi seçelim. Bir köşe iyonu sekiz hücre tarafından, yüzey merkezindeki bir iyon ise iki hücre tarafından paylaşılır. Dolayısıyla,

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \left( \frac{1}{8} \right) + 6 \left( \frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

Sodyum iyonları, bu klorür örgüsündeki tüm oktahedral boşlukları, yani on iki kenar merkezini ve hacim merkezini doldurur. Kenar merkezindeki bir iyon dört hücre tarafından paylaşılırken hacim merkezindeki iyon bütünüyle tek bir hücreye aittir:

$$N_{\text{Na}^+} = 12 \left( \frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

Her sodyum iyonunun, birbirine dik üç eksenin pozitif ve negatif yönlerinde yer alan en yakın altı klorür komşusu vardır. Bu komşular, iyonun çevresinde bir oktahedron oluşturur. Aynı betimleme, her klorür iyonunun altı sodyum komşusu için de geçerlidir.

Böylece,

$$\boxed{\text{CN}(\text{Na}^+) = \text{CN}(\text{Cl}^-) = 6}.$$

### 2.2

Kübik hücrenin kenar uzunluğu  $a$  olsun. Bir kenar boyunca, köşedeki klorür iyonu kenar merkezindeki sodyum iyonuna temas eder. Aralarındaki uzaklık  $a/2$  olduğundan

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}.$$

Buna göre,

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Hücrenin hacmi

$$V_{\text{hücre}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

Her hücrede dört sodyum klorür formül birimi bulunduğundan

$$m_{\text{hücre}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_A}.$$

Soruda molar kütleler veya Avogadro sabiti verilmemiştir. Standart değerler olan

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

kullanıldığında

$$m_{\text{hücre}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

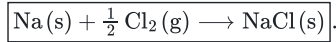
Dolayısıyla,

$$\rho = \frac{m_{\text{hücre}}}{V_{\text{hücre}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

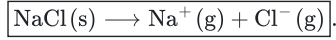
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

### 2.3

A basamağında, standart hâllerindeki elementlerden, yani katı sodyum ve gaz hâlindeki klorun bir mol katı sodyum klorür oluşur. Klor iki atomlu olduğundan yarım mol gereklidir:



Yukarı yönlü F oku, katının birbirinden ayrılmış gaz hâlindeki iyonlara ayrışmasını temsil eder:



Her iki denklemden de atomlar ve yük korunur. F basamağı, örgü oluşumunun tersidir.

### 2.4

Elementlerden katı sodyum klorüre giden alternatif yolu yazalım. Ara tür olan atomik klorun,  $\text{Cl}(\text{g})$ , SMILES gösterimi  $[\text{Cl}]$  şeklindedir.

| Basamak             | Tepkime                                                                        | Bir mol NaCl başına entalpi katkısı, $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| B: süblimleşme      | $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$                                    | +109                                                      |
| C: iyonlaşma        | $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$              | +496                                                      |
| D: klorun ayrışması | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$        | $+\frac{242}{2} = +121$                                   |
| E: elektron alma    | $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$       | -349                                                      |
| Örgü oluşumu        | $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$ | $\Delta H_{\text{örgü oluşumu}}$                          |

Klorun ayrışma değeri yarıya indirilir; çünkü verilen  $242 \text{ kJ mol}^{-1}$  değeri, iki mol klor atomu üreten bir mol  $\text{Cl}_2$ 'nin ayrışması için geçerlidir.

Tepkimeler toplandığında gaz hâlindeki ara türler ve elektron sadeleşir, geriye A basamağındaki oluşum tepkimesi kalır. Dolayısıyla Hess yasasına göre

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{örgü oluşumu}}.$$

Böylece,

$$\Delta H_{\text{örgü oluşumu}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\Delta H_{\text{örgü oluşumu}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

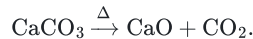
Negatif işaret, iyonik örgü oluşurken ısı açığa çıktığını gösterir.

### 2.5

Tamamlanmış tepkimelerde yer alan diğer türler şunlardır:

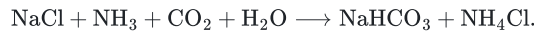
| Adı               | Formülü                  | SMILES                                                                            |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Kalsiyum karbonat | $\text{CaCO}_3$          | $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$                   |
| Amonyak           | $\text{NH}_3$            | N                                                                                 |
| Su                | $\text{H}_2\text{O}$     | O                                                                                 |
| Sodyum karbonat   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ |
| Kalsiyum klorür   | $\text{CaCl}_2$          | $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$                             |

Kalsiyum karbonat ısıtıldığında kalsiyum oksit ve karbon dioksit oluşur:



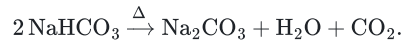
Dolayısıyla **A**,  $\text{CaO}$  ve **B**,  $\text{CO}_2$ 'dir.

Karbon dioksit, sodyum klorür çözeltisinde amonyak ve su ile tepkimeye girer. Sodyum hidrojen karbonat, işlem koşullarındaki nispeten düşük çözünürlüğü nedeniyle çöker; amonyum klorür ise çözeltide kalır:



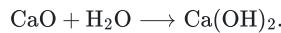
Böylece **C**,  $\text{NaHCO}_3$  ve **D**,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'dir.

Sodyum hidrojen karbonat ısıtıldığında sodyum karbonat, su ve karbon dioksit oluşur:



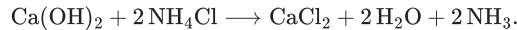
Bu, C'yi doğrular ve ayrıca bir önceki tepkimede kullanılan karbon dioksitin bir kısmını yeniden oluşturur.

Kalsiyum oksit, su ile tepkimeye girerek kalsiyum hidroksit oluşturur:



Dolayısıyla **E**,  $\text{Ca(OH)}_2$ 'dir.

Son olarak, bazik özellikteki kalsiyum hidroksit, amonyum klorürden amonyağı yeniden elde eder:



Toplam stokiyometriyi doğrulamak için karbonatlaşma tepkimesini iki kez, diğer dört tepkimenin her birini ise bir kez alalım. Ara türler, amonyak, karbon dioksit ve su sadeleştirildiğinde



gerektiği gibi elde edilir.

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

### Soru 3: Kimyasal oksijen ihtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), bir numune çözeltisinde bulunan organik bileşikler gibi yükseltgenebilir maddelerin miktarını ifade eder ve denizlerde, göllerde ve bataklıklarda su kalitesinin bir göstergesi olarak kullanılır. Örneğin, kullanma suyunun COD değeri  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ 'ün altında tutulur. COD ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $1 \text{ dm}^3$  numune çözeltisi kuvvetli bir yükseltgenle işleme tabi tutulduğunda bu yükseltgenin alacağı elektron miktarıyla aynı miktarda elektron alan  $\text{O}_2$ 'nin kütlesi (mg) ile ifade edilir. İşlemin bir örneği aşağıda verilmiştir.

#### Analiz İşlemi

Hacmi  $1.00 \text{ dm}^3$  olan bir numune çözeltisi yeterli miktarda sülfürik asitle asitlendirilmiş ve gümüş nitrat çözeltisi eklenerek klorür iyonları uzaklaştırılmıştır. Numune çözeltisine  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  hacminde potasyum permanganat çözeltisi ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) eklenmiş ve karışım 30 dakika ısıtılmıştır. Ardından  $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$  hacminde disodyum oksalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  veya  $\text{NaOOC}-\text{COONa}$ ) standart çözeltisi ( $c = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) eklenmiş ve karışım iyice karıştırılmıştır. Tepkimeye girmeden kalan oksalat iyonları, potasyum permanganat çözeltisi ( $c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) ile titre edilmiştir. Titrasyon için bu çözeltinin  $3.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$  hacmi kullanılmıştır.

**3.1** Potasyum permanganat ile disodyum oksalat arasındaki yükseltgenme–indirgenme tepkimesinin denklemini yazınız.

**3.2** Derişimi  $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  olan potasyum permanganat çözeltisinin  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$  hacminin yükseltgediği maddeyle aynı mol miktarında yükseltgenabilir maddeyi yükseltgeyecek  $\text{O}_2$ 'nin kütlesini (mg cinsinden) hesaplayınız.

**3.3** Aşağıdaki seçeneklerden klorür iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun gerekçeyi seçiniz:

[A] Klorür iyonlarının bir kısmı potasyum permanganatla tepkimeye girerek COD değerinde hataya neden olur.

[B] Klorür iyonlarının bir kısmı disodyum oksalatla tepkimeye girerek COD değerinde hataya neden olur.

[C] Klorür iyonlarının bir kısmı numune çözeltisindeki organik bileşiklerle tepkimeye girerek COD değerinde hataya neden olur.

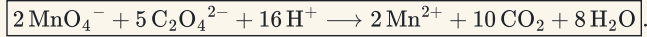
[D] Titrasyon sırasında bir renk oluşarak COD değerinde hataya neden olur.

**3.4** Yukarıdaki analiz işleminde açıklanan numune çözeltisinin COD değerini ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

### Cevaplar

- 3.1** Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.

- 3.2**  $0.200 \text{ mg}$  dioksijen,  $\text{O}_2$ , SMILES  $\text{O}=\text{O}$ .
- 3.3** [A]. Klorür, permanganatı tüketerek görünür COD değerini artırır.
- 3.4**  $\text{COD} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}$ .

### Çözüm

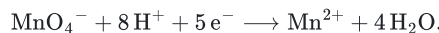
#### 3.1 — Permanganat–oksalat tepkimesi

Net iyon tepkimesinde yer alan kimyasal türler şunlardır:

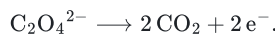
| Formül                      | Ad                      | SMILES             |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|
| $\text{MnO}_4^-$            | Permanganat iyonu       | [O-][Mn](=O)(=O)=O |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Oksalat iyonu           | [O-]C(=O)C(=O)[O-] |
| $\text{H}^+$                | Hidrojen iyonu (proton) | [H+]               |
| $\text{Mn}^{2+}$            | Mangan(II) iyonu        | [Mn+2]             |
| $\text{CO}_2$               | Karbon dioksit          | O=C=O              |
| $\text{H}_2\text{O}$        | Su                      | O                  |

Permanganatın SMILES gösterimi biçimsel bir bağ gösterimidir; iyonun geometrisi tetrahedraldir.

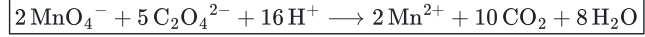
Asidik çözeltide mangan, beş elektron alarak  $+7$  yükseltgenme basamağından  $+2$  yükseltgenme basamağına indirgenir:



Oksalattaki her karbon atomu  $+3$ 'ten  $+4$ 'e yükseltgenir; dolayısıyla her oksalat iyonu iki elektron verir:



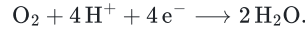
Birinci yarı tepkime 2 ile, ikinci yarı tepkime ise 5 ile çarpıldığında on elektron birbirini götürür:



Böylece 2 mol permanganat, 5 mol oksalatla tepkimeye girer.

### 3.2 — Permanganat çözeltisinin oksijen eşdeğeri

Dioksijen,  $\text{O}_2$  ( $\text{O}=\text{O}$ ), suya indirgenirken molekül başına dört elektron alır:



Belirtilen hacmin içerdiği permanganat miktarı şöyledir:

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Her permanganat iyonu beş elektron aldığından eşdeğer oksijen miktarı şöyledir:

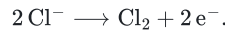
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

$M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$  kullanıldığında,

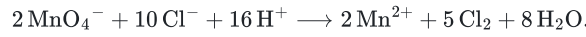
$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = \boxed{0.200 \text{ mg}}.$$

### 3.3 — Klorürün uzaklaştırılmasının gerekçesi

Klorür iyonları,  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{Cl}^-]$ ), asitlendirilmiş permanganat tarafından klor,  $\text{Cl}_2$  ( $\text{ClCl}$ ), yükseltgenebilir:

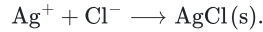


Bu yarı tepkime permanganatın indirgenmesiyle birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Bu tepkime permanganatın bir kısmını tüketir. Bu tüketim, ölçülen oksijen ihtiyacına dâhil edilir ve dolayısıyla görünür COD değerini artırır. Doğru seçenek **[A]**'dir.

Gümüş nitrat, gümüş(I) iyonları,  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{Ag}^+]$ ), sağlar; bu iyonlar gümüş klorürü,  $\text{AgCl}$  ( $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ), çöktürerek klorürü uzaklaştırır:



Gümüş klorürün SMILES gösterimi iyonik bileşimini belirtir; katının kristal örgüsünü kodlamaz.

### 3.4 — Numunenin COD değeri

Başlangıçtaki permanganat miktarı şöyledir:

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Isıtmanın ardından eklenen oksalat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bu oksalat önce numunenin yükseltgenmesinden sonra kalan permanganatı tüketir. Ardından fazla oksalat titrasyonla ölçülür.

Son titrasyonda kullanılan permanganat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Permanganatın oksalata oranı 2 : 5 olduğundan fazla oksalat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla, kalan permanganatla tepkimeye giren oksalat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Buna göre numunenin yükseltgenmesinden sonra kalan permanganat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Böylece numunenin tükettiği permanganat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Eşdeğer oksijen kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg}. \end{aligned}$$

COD, hacmi  $1.00 \text{ dm}^3$  olan **başlangıçtaki numunenin** birim hacmi başına ifade edilir:

$$\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}.$$

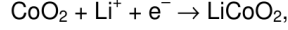
Kontrol amacıyla, eklenen oksalatın elektron verme kapasitesi başlangıçtaki permanganatın elektron alma kapasitesine tam olarak eşittir. Dolayısıyla, son titrasyondaki 30.0 mL doğrudan numunenin oksijen ihtiyacına karşılık gelir. 3.2 kısmına göre her 1.00 mL, 0.200 mg oksijene karşılık gelir ve buradan  $30.0 \times 0.200 = 6.00$  mg elde edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 4: Lityum iyon pili

Şarj edilebilir lityum iyon pili Japonya'da geliştirilmiştir.

Pilin standart elektromotor kuvveti 3.70 V'tur. Katottaki yarı tepkimenin aşağıdaki gibi olduğunu varsayın:



Anottaki yarı tepkimenin ise aşağıdaki gibi olduğunu varsayın:



**4.1** Pilin toplam tepkime denklemini yazın ve tepkimenin standart Gibbs enerjisi değerini [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] hesaplayın.

Pil hücresi, elektrot malzemeleri olarak  $\text{LiCoO}_2$  ve grafit (C) kullanılarak oluşturulmuştur.

**4.2** Başlangıçta 10.00 g  $\text{LiCoO}_2$  ve 10.00 g grafit (C) bulunuyorsa, tamamen şarj olmuş ve tamamen deşarj olmuş durumlarda anodun kütlesini hesaplayın.

**4.3** Lityum iyon pili hücresinin birim kütlesi başına üretililecek maksimum enerjiyi [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ] hesaplayın. Katot ve anot malzemelerinin tam olarak tepkimeye girmesi için gereken doğru oranın kullanıldığını ve elektrotların toplam kütlesinin pil hücresinin toplam kütlesinin % 50.0'ını oluşturduğunu varsayın. Karşılaştırma için, araçlarda kullanılan kurşun-asit akülerin enerji yoğunluğu yaklaşık  $200 \text{ kJ kg}^{-1}$ 'dir.

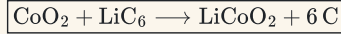
Elektrolit olarak sulu bir çözelti kullanılmadığından, lityum iyon pili hücresinde organik bir çözelti kullanılır.

**4.4** Elektrolitte su bulunması durumunda oluşan gazın kimyasal formülünü verin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

• **4.1**



$$\Delta_r G^\circ = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

• **4.2** Tamamen şarj olmuş anot:  $10.71 \text{ g}$ . Tamamen deşarj olmuş anot:  $10.00 \text{ g}$ .

• **4.3**

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

• **4.4** Hidrojen gazı (dihidrojen),  $\text{H}_2$ ; SMILES:  $[\text{H}][\text{H}]$ .

## Çözüm

Sayısal hesaplamalarda aşağıdaki değeri kullanın:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1},$$

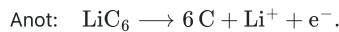
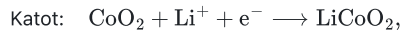
Atomların molar kütleleri için de aşağıdaki değerleri kullanın:

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

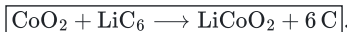
Elektrot malzemeleri — kobalt(IV) oksit,  $\text{CoO}_2$ ; lityum kobalt(III) oksit,  $\text{LiCoO}_2$ ; lityumlanmış grafit,  $\text{LiC}_6$ ; ve grafit, C — sürekli örgü yapısına sahip katılardır. Moleküler SMILES ile gösterilebilecek ayrı moleküler yapıları yoktur.

**4.1**

Verilen deşarj yarı tepkimeleri şöyledir:



Bu tepkimeler toplandığında lityum iyonları,  $\text{Li}^+$  (SMILES:  $[\text{Li}^+]$ ), ve elektronlar sadeleşir:



Yazıldığı biçimiyle tepkimenin bir molü başına bir mol elektron aktarılır; dolayısıyla  $n = 1$ 'dir. Böylece

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^\circ &= -nFE^\circ \\
&= -(1)(96\,485\text{ C mol}^{-1})(3.70\text{ V}) \\
&= -3.569945 \times 10^5\text{ J mol}^{-1} \\
&= \boxed{-357\text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

Negatif işaret, standart koşullarda deşarjın kendiliğinden gerçekleşmesine karşılık gelir.

#### 4.2

Şarj işlemi, toplam deşarj tepkimesini tersine çevirir:



Böylece lityum, pozitif elektrottan grafitin içine geçer. Başlangıçtaki lityum kobalt oksitten sağlanabilecek miktar şöyledir:

$$\begin{aligned}
M(\text{LiCoO}_2) &= 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87\text{ g mol}^{-1}, \\
n_{\text{Li,available}} &= \frac{10.00\text{ g}}{97.87\text{ g mol}^{-1}} = 0.102176\text{ mol}.
\end{aligned}$$

Grafit, her altı karbon atomu başına bir lityum atomu barındırabilir:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00\text{ g}}{6(12.01\text{ g mol}^{-1})} = 0.138773\text{ mol}.$$

Grafitin kapasitesi mevcut lityum miktarını aştığından, lityumun tamamı aktarılabilir ve grafitin bir kısmı interkalasyona uğramadan kalır. Aktarılan kütle şöyledir:

$$m_{\text{Li}} = (0.102176\text{ mol})(6.94\text{ g mol}^{-1}) = 0.709104\text{ g}.$$

Dolayısıyla tamamen şarj olmuş anodun kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = \boxed{10.71\text{ g}}.$$

Tam deşarj, bu lityumu kobalt oksit elektroduna geri aktarır ve geriye başlangıçtaki grafit kalır:

$$m_{\text{discharged}} = 10.00\text{ g}.$$

#### 4.3

Birim kütle başına maksimum enerji için stokiometrik elektrot oranını kullanın. Tepkimenin bir molü için deşarj olmuş durumda bir mol  $\text{LiCoO}_2$  ve altı mol karbon gerekir. Bunların toplam kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned}
m_{\text{electrodes}} &= 97.87 + 6(12.01) \\
&= 169.93\text{ g}.
\end{aligned}$$

Şarj işlemi lityumu elektrotlar arasında yeniden dağıttığından, elektrotların toplam kütlesi değişmez.

Elektrotlar hücre kütlesinin 50.0%'ını oluşturduğundan,

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93\text{ g}}{0.500} = 339.86\text{ g} = 0.33986\text{ kg}.$$

Tepkimenin bir molü başına sağlanan maksimum elektrik enerjisi şöyledir:

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945\text{ kJ}.$$

Sonuç olarak,

$$\begin{aligned}
\frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} &= \frac{356.9945\text{ kJ}}{0.33986\text{ kg}} \\
&= \boxed{1.05 \times 10^3\text{ kJ kg}^{-1}}.
\end{aligned}$$

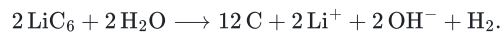
Bu değer, belirtilen kurşun-asit akü enerji yoğunluğunun yaklaşık 5.25 katıdır.

#### 4.4

Lityumlanmış grafit elektrot güçlü bir indirgendir. Su,  $\text{H}_2\text{O}$  (SMILES: O), elektron olarak hidrojen gazı ve hidroksit iyonları,  $\text{OH}^-$  (SMILES: [OH-]), oluşturabilir:



Bu tepkime lityumlanmış grafitin yükseltgenmesiyle birleştirildiğinde şu tepkime elde edilir:



Dolayısıyla gaz, **hidrojen** (**dihidrojen**):



SMILES gösterimi ise [H][H] şeklindedir.

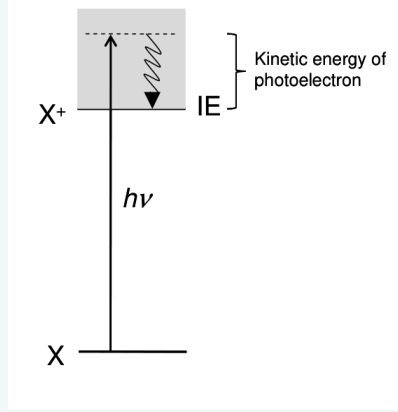
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 5: Fotoelektron spektroskopisi

Bir  $X$  atomu, foton enerjisi atomun iyonlaşma enerjisinden büyük olan ışınımı soğurduğunda iyonlaşarak bir  $X^+$  iyonu oluşturur ve aynı anda elektron (fotoelektron olarak adlandırılır) dışarı atılır. Bu olayda enerji, Şekil 1'de gösterildiği gibi korunur; yani,

Foton enerjisi ( $h\nu$ ) =  $X$ 'in iyonlaşma enerjisi (IE) + fotoelektronun kinetik enerjisi.

Bir molekül, örneğin  $H_2$ , kısa dalga boyulu ışığı soğurduğunda fotoelektron dışarı atılır ve çeşitli titreşim durumlarında bir  $H_2^+$  iyonu oluşur. Fotoelektron spektrumu, fotoelektron sayısının fotoelektronların kinetik enerjisinin fonksiyonu olarak çizildiği bir grafikdir. Şekil 2, en düşük titreşim düzeyindeki  $H_2$ 'nin 21.2 eV enerjili tek renkli ışıkla ışınlanması sonucunda elde edilen tipik bir fotoelektron spektrumunu göstermektedir. 6.0 eV'nin üzerinde hiçbir fotoelektron algılanmaz. (eV bir enerji birimidir ve  $1.0 \text{ eV}, 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 'e eşittir.)



Şekil 1. Fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimi.

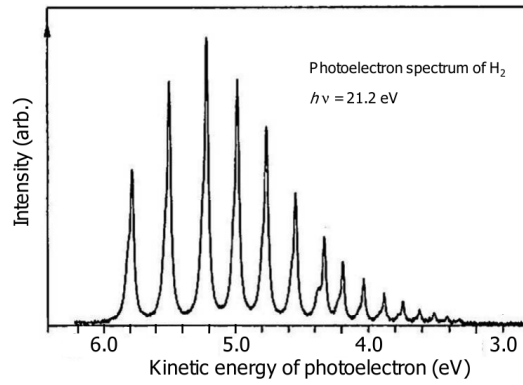


Figure 2.  
Photoelectron spectrum of  $H_2$ .  
The energy of the incident light is 21.2 eV.

Şekil 2.  $H_2$ 'nin fotoelektron spektrumu. Gelen ışığın enerjisi 21.2 eV'dir.

**5.1 a)**  $H_2$  ( $v = 0$ ) ile  $H_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 0$ ) arasındaki  $\Delta E_{A1}$  (eV) enerji farkını virgülden sonra bir basamak olacak şekilde belirleyiniz.  $v$  ve  $v_{\text{ion}}$ , sırasıyla  $H_2$  ve  $H_2^+$ 'nin titreşim kuantum sayılarını belirtir.

**b)**  $H_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 0$ ) ile  $H_2^+$  ( $v_{\text{ion}} = 3$ ) arasındaki  $\Delta E_{A2}$  (eV) enerji farkını virgülden sonra bir basamak olacak şekilde belirleyiniz.

Bir hidrojen atomunun  $E_n^H$  elektronik enerji düzeyleri şu denklemle verilir:

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Burada  $n$  baş kuantum sayısıdır ve  $Ry$  enerji boyutuna sahip bir sabittir. Hidrojen atomunun  $n = 1$  düzeyinden  $n = 2$  düzeyine geçiş enerjisi 10.2 eV'dir.

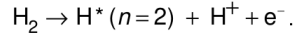
**5.2** Hidrojen atomunun  $E_B$  (eV) iyonlaşma enerjisini virgülden sonra bir basamak olacak şekilde hesaplayınız.

$H_2$ 'den ( $v = 0$ ) elektronik olarak uyarılmış iki hidrojen atomunun,  $H^*$  ( $n = 2$ ), oluşması için gereken eşik enerjisi bir deneyle 24.9 eV olarak belirlenmiştir.

**5.3**  $H_2$ 'nin  $E_C$  (eV) bağ enerjisini virgülden sonra bir basamak olacak şekilde belirleyiniz.

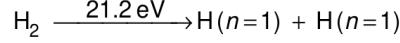
**5.4** Bir enerji çevrimini göz önünde bulundurarak  $H_2^+$ 'nin  $E_D$  (eV) bağ enerjisini virgülden sonra bir basamak olacak şekilde belirleyiniz.  $E_B$  ve  $E_C$  değerlerini belirleyemediyse,  $E_B$  ve  $E_C$  için sırasıyla 15.0 eV ve 5.0 eV kullanınız.

**5.5** Aşağıdaki ayrışmalı iyonlaşma tepkimesinin  $E_E$  (eV) eşik enerjisini virgülden sonra bir basamak olacak şekilde hesaplayınız:



$E_B$  ve  $E_C$  değerlerini belirleyemediyseniz,  $E_B$  ve  $E_C$  için sırasıyla 15.0 eV ve 5.0 eV kullanınız.

$\text{H}_2$ , 21.2 eV enerjili tek renkli ışığı soğurduğunda, aynı anda aşağıdaki ayrışma süreci de gerçekleşir.



İki hidrojen atomu zıt yönlerde aynı süratle hareket eder.

**5.6** Yukarıdaki tepkimede oluşan hidrojen atomlarının  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) süratini hesaplayınız.  $\text{H}_2$ 'nin başlangıçta durgun olduğu varsayılmaktadır.  $E_C$  değerini belirleyemediyseniz,  $E_C$  için 5.0 eV kullanınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

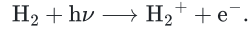
- **5.1 a)**  $\Delta E_{A1} = 15.4 \text{ eV}$ .
- **5.1 b)**  $\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}$ .
- **5.2**  $E_B = 13.6 \text{ eV}$ .
- **5.3**  $E_C = 4.5 \text{ eV}$ .
- **5.4**  $E_D = 2.7 \text{ eV}$ .
- **5.5**  $E_E = 28.3 \text{ eV}$ .
- **5.6** Her bir atom için  $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ ; burada  $m_H \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  kullanılmıştır.

## Çözüm

Aşağıda kullanılan türler moleküler hidrojen (dihidrojen),  $\text{H}_2$ ,  $[\text{H}][\text{H}]$ ; hidrojen molekül iyonu (dihidrojen radikal katyonu),  $\text{H}_2^+$ ,  $[\text{H}][\text{H}^+]$ ; atomik hidrojen,  $\text{H}$ ,  $[\text{H}]$ ; ve hidrojen iyonu (proton),  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}^+]$  şeklindedir.  $\text{H}_2^+$  için SMILES, bağlanma düzenini ve yükü gösteren kısa bir gösterimdir: bağ mertebesi  $1/2$  olan delokalize tek elektronlu bağı tam olarak temsil etmez. Bu SMILES gösterimleri titreşim durumlarını veya atomik elektronik uyarılmayı da belirtmez.

### 5.1 a)

Fotoiyonlaşma sonucunda bir iyon ve bir fotoelektron oluşur:



Başlangıçtaki molekül  $v = 0$  durumundadır. İyon,  $j$  titreşim düzeyinde oluşursa enerjinin korunumu şu bağıntıyı verir:

$$h\nu = \Delta E_{A1} + \epsilon_j + K_j,$$

burada  $\epsilon_j$ , iyonun  $v_{\text{ion}} = 0$  düzeyine göre titreşim enerjisi,  $K_j$  ise fotoelektronun kinetik enerjisidir.

Dolayısıyla en büyük fotoelektron kinetik enerjisi, iyonun en düşük son enerjisine, yani  $v_{\text{ion}} = 0$  durumuna karşılık gelir. Kinetik enerji eksenindeki değerler soldan sağa doğru azaldığından, bu durum merkezi yaklaşık 5.8 eV'de olan en soldaki pike karşılık gelir.

Böylece,

$$\Delta E_{A1} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}.$$

### 5.1 b)

Daha düşük kinetik enerjiye doğru birbirini izleyen pikler, iyonun giderek daha yüksek titreşim düzeylerine karşılık gelir. İlk pik  $v_{\text{ion}} = 0$  olarak sayıldığında, dördüncü pik  $v_{\text{ion}} = 3$  düzeyini temsil eder. Bu pikin kinetik enerjisi yaklaşık 5.0 eV'dir.

Foton enerjisi ve molekülün başlangıç durumu aynı olduğundan, iyonun enerjisindeki artış fotoelektronun kinetik enerjisindeki azalmaya eşittir:

$$\begin{aligned} \Delta E_{A2} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}.$$

### 5.2

Verilen elektronik enerji düzeyleri için,

$$\begin{aligned} E_2^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Buradan,

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

Temel hâldeki atomik hidrojenin iyonlaşması şöyledir:

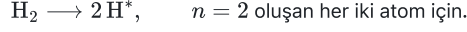


Serbest elektron sınırı  $n \rightarrow \infty$  olup bu sınırdaki  $E_\infty^{\text{H}} = 0$ 'dır. Dolayısıyla,

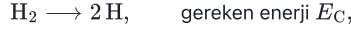
$$E_B = E_\infty^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} = Ry = 13.6 \text{ eV}.$$

### 5.3

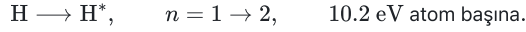
Deneyssel olarak belirtilen süreç şöyledir:



Bu süreç, temel hâldeki atomlara ayrışma,



ve ardından her iki atomun uyarılması olarak ayrılabilir:



Sonuç olarak,

$$24.9 \text{ eV} = E_C + 2(10.2 \text{ eV}),$$

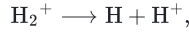
ve

$$E_C = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}.$$

Bu, molekülün  $v = 0$  düzeyinden ayrışma enerjisidir.

### 5.4

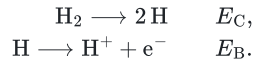
İstenen iyon ayrışması şöyledir:



burada iyon başlangıçta  $v_{\text{ion}} = 0$  durumundadır ve hidrojen atomu temel elektronik hâlinde oluşur.

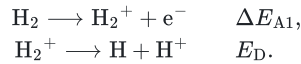
Temel hâldeki  $\text{H}_2$ 'den aynı ürünlere,  $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ , ulaşan iki yol ele alalım.

Birinci yolda molekül ayrışır ve ardından atomlardan biri iyonlaşır:



Bu yol için gereken toplam enerji  $E_C + E_B$ 'dir.

İkinci yolda molekül iyonlaşır ve ardından molekül iyonu ayrışır:



Çevrim boyunca enerjinin korunumu şu eşitliği gerektirir:

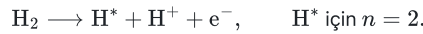
$$E_C + E_B = \Delta E_{A1} + E_D.$$

Böylece,

$$E_D = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

### 5.5

Ayrışmalı iyonlaşma tepkimesi şöyledir:



$v = 0$  durumundaki  $\text{H}_2$ 'den başlanırsa gereken enerji aşağıdakilerin toplamıdır:

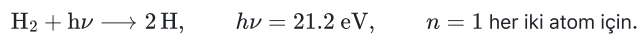
1. Temel hâldeki iki hidrojen atomuna ayrışma:  $E_C = 4.5 \text{ eV}$ .
2. Bir atomun  $n = 2$  düzeyine uyarılması:  $10.2 \text{ eV}$ .
3. Diğer atomun iyonlaşması:  $E_B = 13.6 \text{ eV}$ .

Eşik enerjisinde, ürünlerin kinetik enerjisine aktarılabilecek fazla enerji yoktur. Dolayısıyla,

$$E_E = E_C + 10.2 + E_B = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

### 5.6

Fotoayırışma şöyledir:



Bağ ayrışma enerjisi sağlandıktan sonra kalan foton enerjisi, toplam kinetik enerjiye dönüşür:

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_C = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

Her iki atomun kütlesi ve sürati aynı olduğundan,

$$K_{\text{total}} = 2 \left( \frac{1}{2} m_H u^2 \right) = m_H u^2.$$

Verilen  $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$  dönüşümü ile standart hidrojen atomu kütlesi  $m_H \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  birlikte kullanıldığında,

$$u = \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ = \boxed{4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}}.$$

Her bir atom bu sürata sahiptir ve iki hız vektörü zıt yönleri gösterir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 6: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O'nun dört izomeri

Birbirinin izomeri olan dört tür organik bileşiğe (**A**, **B**, **C** ve **D**) ilişkin açıklamaları okuyunuz. Hepsinin formülü C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O olup hepsi bir benzen halkası içerir. Aşağıdaki soruları yanıtlayınız. Stereoizomerler varsa, onların da yapı formüllerini veriniz.

- Deney tüplerindeki **A**, **B** ve **C** bileşiklerine oda sıcaklığında bir parça sodyum metali eklendi (işlem 1). Yalnızca **C** için hidrojen gazı çıkışı gözlemlendi.
- C** ve **D** bileşiklerine sulu demir(III) klorür çözeltisi eklendiğinde **C**'de renk oluşumu gözlenmezken **D**'de renk oluştu.
- A** şu koşullarda yükseltgend: üzerine sulu potasyum permanganat eklendi ve karışım ısıtıldı. Isıtılan karışımın asitlendirilmesi ve ürünün ayrılması (işlem 2), sonucunda benzoik asit elde edildi.
- Benzen halkasındaki bir hidrojen atomunun bir klor atomuyla değiştirildiğini (işlem 3) düşünelim. Bu yolla **B**'den dört tür monoklorlanmış yapı izomeri elde etmek mümkünken **D**'den bu tür izomerlerin yalnızca iki türü elde edilebilir.
- C** ve **D** bileşiklerindeki benzen halkasının bir katalizör kullanılarak hidrojenlenmesiyle doymuş alkol(ler) elde edildi. **C**'den elde edilen doymuş alkölün (alkollerin) stereojenik karbon içermediği, **D**'den elde edilenlerin ise stereojenik karbon(lar) içerdiği belirlendi.

**6.1** Formülü C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O olan ve bir benzen halkası içeren tüm izomerik organik bileşikler arasından, bir parça sodyumun aşağıda belirtildiği şekilde eklendiği, altı çizili işlem 1'de hidrojen gazı açığa ÇIKARMAYAN tüm izomerlerin yapı formüllerini veriniz:

i) sıvı numuneler için doğrudan saf numunelere,

ii) katı numuneler için numunelerin aprotik bir çözücüdeki derişik çözeltilerine.

**6.2** Formülü C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O olan ve bir benzen halkası içeren tüm izomerik organik bileşikler arasından, altı çizili işlem 2'de benzoik asit veren tüm izomerlerin yapı formüllerini veriniz.

**6.3** Formülü C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O olan ve bir benzen halkası içeren tüm izomerik organik bileşikler arasından, altı çizili işlem 3 uygulandığında dört farklı monoklorlanmış yapı izomeri verebilecek tüm izomerlerin yapı formüllerini veriniz.

**6.4** **A**, **B**, **C** ve **D** bileşiklerinin yapı formüllerini veriniz. Birden fazla izomerin mümkün olduğu durumlarda, bunların tümünün yapı formüllerini veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

### 6.1 — Beş eter:

| Bileşik                                  | SMILES        |
|------------------------------------------|---------------|
| Etoksibenzen (fenetol)                   | CCOc1ccccc1   |
| (Metoksimetil)benzen (benzil metil eter) | COc1ccccc1    |
| 1-Metoksi-2-metilbenzen (2-metilanisol)  | COc1ccccc1C   |
| 1-Metoksi-3-metilbenzen (3-metilanisol)  | COc1cccc(C)c1 |
| 1-Metoksi-4-metilbenzen (4-metilanisol)  | COc1ccc(C)cc1 |

### 6.2 — Enantiyomerler ayrı ayrı sayıldığında dört yapı veren üç yapı izomeri:

| Bileşik              | SMILES             |
|----------------------|--------------------|
| (Metoksimetil)benzen | COc1ccccc1         |
| 2-Feniletan-1-ol     | OCCc1ccccc1        |
| (R)-1-Feniletan-1-ol | C[C@H](O)c1ccccc1  |
| (S)-1-Feniletan-1-ol | C[C@@H](O)c1ccccc1 |

### 6.3 — Altı yapı izomeri:

| Bileşik                                     | SMILES                     |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| 1-Metoksi-2-metilbenzen                     | <chem>COc1ccccc1C</chem>   |
| 1-Metoksi-3-metilbenzen                     | <chem>COc1cccc(C)c1</chem> |
| (2-Metilfenil)metanol (2-metilbenzil alkol) | <chem>OCc1ccccc1C</chem>   |
| (3-Metilfenil)metanol (3-metilbenzil alkol) | <chem>OCc1cccc(C)c1</chem> |
| 2-Etilfenol                                 | <chem>CCc1ccccc1O</chem>   |
| 3-Etilfenol                                 | <chem>CCc1cccc(O)c1</chem> |

• 6.4 — Mümkün olan tüm eşleştirmeler:

| Etiket | Bileşik(ler)                                     | SMILES                                                    |
|--------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| A      | (Metoksimetil)benzen                             | <chem>COc1ccccc1</chem>                                   |
| B      | 1-Metoksi-2-metilbenzen; 1-metoksi-3-metilbenzen | <chem>COc1ccccc1C</chem> ; <chem>COc1cccc(C)c1</chem>     |
| C      | 2-Feniletan-1-ol; (4-metilfenil)metanol          | <chem>OCCc1ccccc1</chem> ; <chem>OCc1ccc(C)cc1</chem>     |
| D      | 2,6-Dimetilfenol; 3,5-dimetilfenol               | <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem> ; <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> |

## Çözüm

Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

Benzen halkası, dört doymamışlık derecesinin tamamını karşılar. Dolayısıyla bu halkanın dışında ek bir halka, karbonil grubu veya başka bir çoklu bağ bulunamaz. Oksijen, bir alkol, fenol veya eter grubunda bulunmalıdır.

### 6.1

Alkoller ve fenoller bir O—H bağı içerir ve sodyumla tepkimeye girerek hidrojen,  $[H][H]$ , açığa çıkarır:



Burada  $R$  bir alkil veya aril grubunu temsil edebilir. Eterlerde bu hidrojen bulunmaz ve belirtilen deney koşullarında hidrojen gazı çıkışı gerçekleşmez.

Mümkün olan eterlerin sayısı tam olarak beştir:

1. Benzen halkasında tek bir süstitüent bulunduğunda, halka dışındaki iki karbon atomu ya bir etoksi grubu ya da bir metoksimetil grubu oluşturabilir. Bunlar etoksibenzen ve (metoksimetil)benzeni verir.
2. İki süstitüent bulunduğunda, gruplar metil ve metoksi olmalıdır. Bunların birbirlerine göre üç farklı konumu 2-, 3- ve 4-metilanisollerini verir.

Yapıları **Cevaplar 6.1**'de listelenmiştir. Saf numunelerin veya aprotik bir çözücünün kullanılması, sodyum deneyinde protik bir çözücünün hidrojen sağlamasını önler.

### 6.2

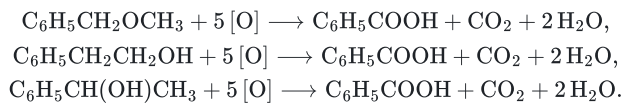
Sıcak sulu permanganat, doğrudan bir benzen halkasına bağlı, karbon içeren uygun yan zincirleri karboksil gruplarına yükseltger. **Süstitüe olmamış benzoik asit** elde etmek için başlangıç yapısında böyle bir yan zincir bulunmalı ve halkada kalacak başka bir süstitüent bulunmamalıdır.

Bu koşulu sağlayan üç bağlanma düzeni şunlardır:

- (Metoksimetil)benzen;
- 2-feniletan-1-ol;
- 1-feniletan-1-ol.

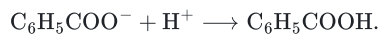
Son bileşikte dört farklı gruba bağlı bir karbon bulunur: hidrojen, hidroksi, metil ve fenil. Bu nedenle hem  $R$  hem de  $S$  enantiyomeri dahil edilmelidir.

Yükseltgenin sağladığı bir oksijen atomu eşdeğeri için  $[O]$  kullanılarak, denkleştirilmiş toplam yükseltgenme denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir:



Bu toplam denklemlerde, uzaklaştırılan tek karbonlu parça, tamamen yükseltgenmiş son hâli olan karbon dioksit,  $O=C=O$ , olarak gösterilmiştir; su ise  $O$  ile gösterilir. Bileşiklerin belirlenmesi, birlikte oluşan bu ürünlerin ayrılmasına bağlı değildir.

Asitlendirmeden önce aromatik yükseltgenme ürünü benzoattır,  $[O-]C(=O)c1ccccc1$ . Asitlendirme sonucunda benzoik asit,  $O=C(O)c1ccccc1$ , oluşur:



Diğer yapılar şu nedenlerle elenir:

- Etoksibenzende, gerekli karboksil grubuna dönüşebilecek bir karbon yan zinciri yerine, halkaya doğrudan bağlı oksijen bulunur.
- Metilanisollerde yan zincir yükseltgenmesi sırasında metoksi süstitüenti korunur.
- Metilbenzil alkollerde yükseltgenebilen iki karbon yan zinciri bulunur ve tam yükseltgenme koşullarında benzendikarboksilik asitler oluşur.

- Etilfenoller ve dimetilfenollerde, ilgili yan zincir yükseltgenmesi sırasında fenolik hidroksi sübstitüenti korunur.

Dolayısıyla bunların hiçbirisi belirtilen dönüşümle sübstitüe olmamış benzoik asit vermez.

### 6.3

Bu soruda, halkadaki bir hidrojenin klorla değiştirilmesi için yapısal olarak farklı konumlar sayılmaktadır; gerçek bir klorlama tepkimesinde oluşan ürünlerin bağıl miktarları sorulmamaktadır.

Monosübstitüe bir benzende üç sınıf halka hidrojeni bulunur: orto, meta ve para. Üç veya daha fazla sübstitüent içeren bir halkada, değiştirilebilecek en fazla üç hidrojen bulunur. Bu nedenle, dört monoklorlanmış yapı izomeri elde etmek için **disübstitüe bir benzen** gerekir.

Olası sübstitüent çiftleri şunlardır:

| Sübstitüent çifti      | Dört ürün veren yapılar  |
|------------------------|--------------------------|
| Metil ve metoksi       | 1,2- ve 1,3-sübstitüsyon |
| Metil ve hidroksimetil | 1,2- ve 1,3-sübstitüsyon |
| Etil ve hidroksi       | 1,2- ve 1,3-sübstitüsyon |

İki farklı sübstitüent için:

- 1,2-disübstitüe** bir halkada, kalan dört hidrojen konumunun tümü yapısal olarak birbirinden farklıdır.
- 1,3-disübstitüe** bir halkada da kalan dört hidrojen konumunun tümü yapısal olarak birbirinden farklıdır.
- 1,4-disübstitüe** bir halkada, yansıma simetrisi 2 ve 6 konumlarını, ayrıca 3 ve 5 konumlarını eşdeğer kılar. Yalnızca iki ürün oluşur.

Böylece tam olarak **Cevaplar 6.3**'teki altı yapı elde edilir.

### 6.4

#### A'nın belirlenmesi.

Sodyum deneyinin negatif sonuç vermesi, A'nın 6.1'deki beş eterden biri olmasını gerektirir. Bunlardan yalnızca **(metoksimetil)benzen**, işlem 2'de benzoik asit verir. Dolayısıyla



olup SMILES gösterimi COCc1ccccc1 şeklindedir.

#### B'nin belirlenmesi.

B de bir eter olmalıdır. 6.1'deki beş eter ile 6.3'teki altı yapının kesişimi alındığında geriye şunlar kalır:

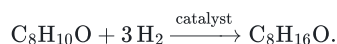
- 1-Metoksi-2-metilbenzen**, COc1ccccc1C;
- 1-metoksi-3-metilbenzen**, COc1cccc(C)c1.

Her ikisi de halkada monoklorlanmış dört farklı yapı izomeri verir.

#### C'nin belirlenmesi.

Sodyum deneyinin pozitif sonuç vermesi bir O—H grubuna işaret eder. Demir(III) klorür deneyinin negatif sonuç vermesi, C'nin fenolik olmayan bir alkol olduğunu gösterir.

Fenolik olmayan alkoller için olası bağlanma düzenleri 2-feniletan-1-ol, 1-feniletan-1-ol ve üç metilbenzil alkoldür. Bunların benzen halkalarının hidrojenlenmesinde üç eşdeğer hidrojen tüketilir:



Stereojenik karbon ölçütü bunları birbirinden ayırır:

| Aday                                                  | Halkanın hidrojenlenmesinin sonucu                                               |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 2-Feniletan-1-ol                                      | Stereojenik karbon oluşmaz.                                                      |
| 1-Feniletan-1-olün iki enantiyomerinden herhangi biri | Hidroksi grubunu taşıyan yan zincir karbonu stereojenik kalır.                   |
| 2-Metilbenzil alkol                                   | Sübstitüe olmuş halka karbonlarının her ikisi de stereojenik hâle gelir.         |
| 3-Metilbenzil alkol                                   | Sübstitüe olmuş halka karbonlarının her ikisi de stereojenik hâle gelir.         |
| 4-Metilbenzil alkol                                   | Sübstitüe olmuş halka karbonlarının hiçbirinde dört farklı sübstitüent bulunmaz. |

Orto ve meta metilbenzil alkollerde, sübstitüe olmuş bir karbondan başlayarak doymuş halka boyunca ilerleyen iki yol birbirinden farklıdır. Para durumunda ise bu yollar eşdeğerdir.

Dolayısıyla C aşağıdakilerden biri olabilir:

- 2-Feniletan-1-ol**, OCCc1ccccc1; bu bileşik **2-sikloheksiletan-1-ol**, OCCCCC1, verir;
- (4-metilfenil)metanol**, OCc1ccc(C)cc1; bu bileşik **(4-metilsikloheksil)metanol** verir.

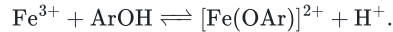
İkinci doymuş alkol iki bağıl konfigürasyona sahip olabilir:

| Doymuş ürün                       | SMILES                              |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| cis-(4-Metilsikloheksil)metanol   | <chem>OC[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem> |
| trans-(4-Metilsikloheksil)metanol | <chem>OC[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>  |

Burada *cis*, metil ve hidroksimetil gruplarının halkanın aynı yüzünde; *trans* ise karşıt yüzlerinde bulunduğu anlamına gelir. Halkalı yapılarıdaki @/@ gösterimi bu bağış stereokimiyayı kodlar. Bu tür *cis/trans* izomerliği, dört farklı süstitüent taşıyan bir karbon bulunmasını gerektirmez.

#### D'nin belirlenmesi.

Demir(III) klorür deneyinin pozitif sonuç vermesi bir fenole işaret eder. Renk, demir(III)–fenolat koordinasyonundan kaynaklanır. Şematik ve denkleştirilmiş bir bağlanma basamağı şöyledir:



Koordine su burada gösterilmemiştir; nitel deney, tek bir kompleks bileşimi veya koordinasyon geometrisi belirtmez.

Formülü  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  olan fenoller, etilfenoller ve dimetilfenollerdir. Bunların tam olarak üçünde yalnızca iki sınıf halka hidrojeni bulunur:

| Fenol                                          | Hidroksi grubunu taşıyan karbon 1 olarak numaralandırıldığında eşdeğer hidrojen konumu sınıfları |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4-Etilfenol, <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>        | {2, 6}, {3, 5}                                                                                   |
| 2,6-Dimetilfenol, <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem>   | {3, 5}, {4}                                                                                      |
| 3,5-Dimetilfenol, <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem> | {2, 6}, {4}                                                                                      |

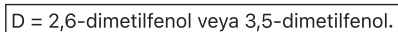
Hidrojenleme sonucuna göre **4-etilfenol** elenir: doymuş halkasında 1,4-süstitüsyon bulunur ve tıpkı C için ele alınan para durumunda olduğu gibi, dört farklı süstitüent taşıyan bir karbon yoktur.

Diğer iki aday son koşulu sağlar:

- Hidrojenlenmiş **2,6-dimetilfenolde**, **2 ve 6** konumlarında stereojenik karbonlar bulunur.
- Hidrojenlenmiş **3,5-dimetilfenolde**, **3 ve 5** konumlarında stereojenik karbonlar bulunur.

Metil grubunu taşıyan her bir karbona bağlı dört grup; hidrojen, metil ve halka boyunca ilerleyen iki farklı yoldur. Yollardan biri, hidroksi grubunu taşıyan karbona diğerinden daha önce ulaşır. Bu durum, süstitüentlerin mümkün olan her bağış konfigürasyonu için geçerlidir.

Bu nedenle,

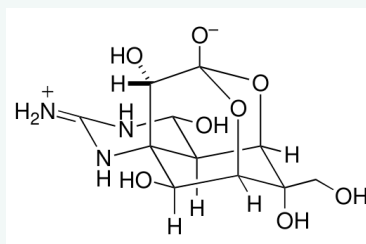


A–D olarak belirlenen başlangıç yapılarının tümü akiraldir. 6.1–6.4 sorularının cevaplarında yer alması gereken tek enantiyomer çifti, 6.2'deki 1-feniletan-1-olün iki biçimidir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

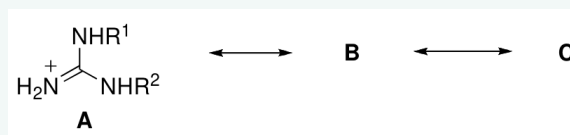
## Soru 7: Tetrodotoksin

Japoncada *Fugu* olarak adlandırılan balon balığının bazı türleri, Japonya'da yiyecek olarak çok değerlidir. Balığın iç organları (özellikle yumurtalıkları ve karaciğeri) güçlü bir toksin (tetrodotoksin) içerdiğinden, tüketilmesi sıklıkla gıda zehirlenmesine yol açar. Tetrodotoksin (**1**) üzerine çalışmalar 20. yüzyılın başından beri yürütülmektedir. Kimyasal yapısı 1964 yılında aydınlatılmıştır.



tetrodotoksin (**1**)

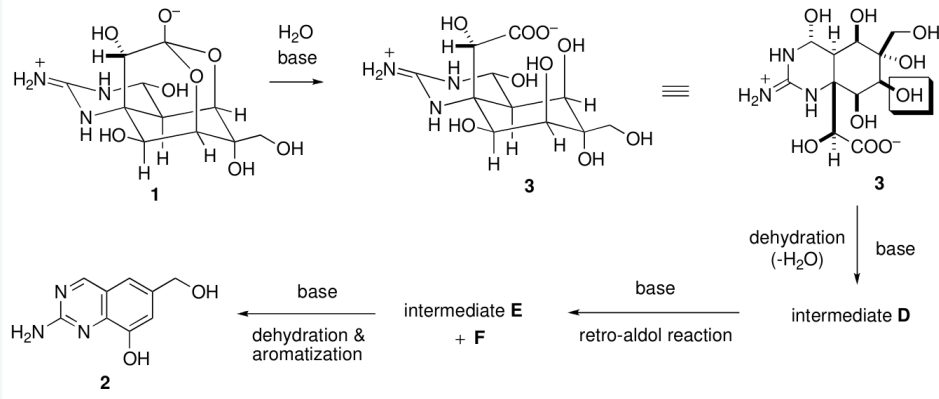
Tetrodotoksindeki guanidin grubu güçlü bazlık gösterir. Guanidin grubunun protonlanmasıyla oluşan guanidinyum iyonu, aşağıdaki rezonans sayesinde kararlı hâle gelir.



7.1 İki rezonans yapısı olan **B** ve **C**'yi çiziniz.

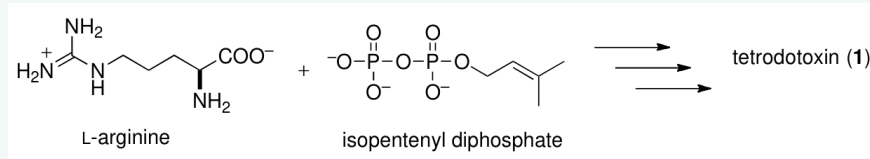
Tetrodotoksinin yapı çalışmaları çok sayıda türevlendirme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tetrodotoksinin (**1**) (bkz. tepkime şeması 1) etanol içindeki potasyum hidroksit ile ısıtarak tepkimeye sokulması, tetrodotoksinin temel iskeletinin niteliği hakkında bilgi sağlayan kinazolin türevi **2**'yi vermiştir. Tepkime mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir. Önce tetrodotoksin hidroliz edilerek karboksilat **3**'e dönüşür. Ardından, çerçeve içinde gösterilen hidroksil grubu baz etkisiyle elimine edilerek ara ürün **D** oluşur. **D**'nin retro-aldol tepkimesi bir karbon-karbon bağını kopararak **E** ve **F** ara ürünlerini verir. Son olarak, **E**'nin dehidrasyonu ve aromatikleşmesiyle kinazolin türevi **2** oluşur.

7.2 Önerilen **D**, **E** ve **F** ara ürünlerinin yapılarını çiziniz.



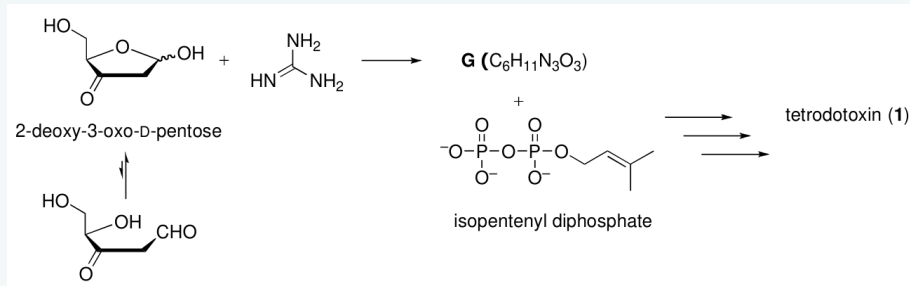
Tepkime şeması 1

Tetrodotoksinin biyosentezi henüz aydınlatılmamış olmakla birlikte, tetrodotoksinin biyolojik olarak L-arjinin ve izopentenil difosfattan sentezlenebileceği öne sürülmektedir.



**7.3** Tetrodotoksindeki karbon atomlarından L-arjinin kökenli olması beklenenlerin tümünü daire içine alınız.

1990'larda tetrodotoksin için alternatif bir biyosentez yolu önerilmiştir. 2-Deoksi-3-okso-D-pentoz ile guanidin arasındaki kondenzasyon, halkalı guanidin birimi içeren ara ürün **G**'yi (molekül formülü  $C_6H_{11}N_3O_3$ ) verir. Tetrodotoksin, ara ürün **G** ve izopentenil difosfattan biyolojik olarak sentezlenebilir.



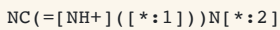
**7.4** Önerilen ara ürün **G**'nin yapısını stereokimyasını göstererek çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

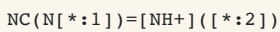
## Cevaplar

- 7.1 Disübstitüe guanidinyum iyonunun** diğer iki rezonans katkı yapısı şunlardır:

**B:** çift bağ ve pozitif yük,  $R^1$  taşıyan azot üzerindedir:



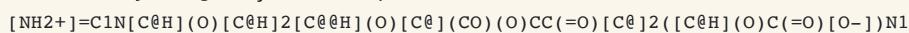
**C:** çift bağ ve pozitif yük,  $R^2$  taşıyan azot üzerindedir:



Burada  $[*:1]$  ve  $[*:2]$ ,  $R^1$  ve  $R^2$ 'yi temsil eder.

- 7.2** Aşağıda tanımlanan atom numaralandırması kullanıldığında:

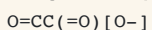
**D — dehidrasyona uğramış karboksilat, C8-keton tautomeri:**



**E — retro-aldol ürünü, C8-enol tautomeri:**

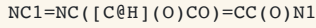


**F — gliksilat (2-oksoasetat),  $OHC-COO^-$ :**



- 7.3 Altı karbonu** daire içine alınız: guanidinyum karbonu **C2** ile **C4**, **C4a**, **C8a**, **C9** ve **C10**. Bunlar, guanidinyum karbonu ile **3**'te karboksilat karbonunda sonlanan beş karbonlu zinciri oluşturur.

- **7.4 G — 2-amino-6-[(1S)-1,2-dihidroksietil]-3,4-dihidropirimidin-4-ol**, halkalı bir guanidin hemiaminalı:



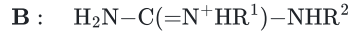
Yan zincirdeki stereomerkez, şekerin konfigürasyonunu korur. Halkada yeni oluşan hemiaminal merkezinin stereokimyası belirtilmemiştir; hidroksil bağı dalgali çiziniz.

## Çözüm

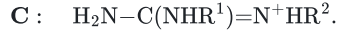
### 7.1 — Guanidinyum rezonansı

A'da pozitif yük, halka dışındaki çift bağı azotu üzerindedir. Diğer iki azottan herhangi biri, mevcut çift bağı elektronları başlangıçta pozitif yüklü olan azot üzerine geçerken, ortaklanmamış elektron çiftini merkezdeki karbona verebilir.

Oluşan katkı yapıları şunlardır:



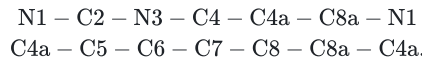
ve



Böylece her katkı yapısında bir karbon–azot çift bağı bulunur ve pozitif yük bu çift bağdaki azot üzerindedir. Tüm atomlar oktetlerini korur. Hidrojen atomları ve sübstitüentler aynı azotlara bağlı kalır: bunlar rezonans katkı yapıları olduğundan proton aktarımı gerçekleşmez.

### 7.2 — Dehidrasyon, retro-aldol parçalanması ve aromatikleşme

Bağları kesin olarak tanımlamak için ürün **2**'den alınan kinazolin numaralandırmasını kullanınız. İki kaynaşmış halka şu atom sıralarını izler:



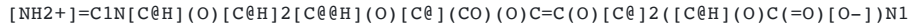
Karboksilat **3**'te, C8a'ya bağlı olan ve hidroksil taşıyan yan zincir karbonunu **C9**, bunun karboksilat karbonunu **C10** ve C6'ya bağlı hidroksimetil karbonunu **C11** olarak adlandırınız.

Başlangıçtaki **hidroliz edilmiş tetrodotoksin karboksilatı 3** şöyledir:



**D'nin oluşumu.** Çerçeve içindeki hidroksil C7'ye bağlıdır. Komşu karbonlarından C6'da hidrojen bulunmazken C8'de bulunur. Bu nedenle eliminasyonda C7 hidroksili ve C8 hidrojeni uzaklaşarak C7=C8 enolünü verir.

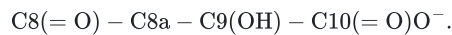
**D'nin başlangıçta oluşan bu enol tautomeri** şöyledir:



Keto–enol tautomerleşmesi, Cevaplar bölümünde verilen **C8 ketonu D**'yi oluşturur. Bunu **3**'ten hareketle çizmek için:

- C7–OH yerine C7'de bir metilen grubu oluşturunuz.
- C8–OH ve C8–H yerine C8'de bir karbonil grubu oluşturunuz.
- Diğer sübstitüentleri ve stereokimyası koruyunuz.

**E ve F'nin oluşumu.** D'nin keton tautomerinde ilgili atom dizisi şöyledir:



Bu, bir β-hidroksi karbonil düzenlenmesidir. Baz, C9 hidroksilinin protonunu uzaklaştırır; oluşan oksijen ortaklanmamış elektron çifti C9 karbonilini oluştururken **C8a–C9 bağı kopar**. Halka parçası bir enolata dönüşür.

Ayrılan iki karbonlu parça **glioksilat F**,  $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 'dir. Halka enolatının oksijen üzerinden protonlanması, yukarıda verilen **enol E**'yi oluşturur.

**E**'yi çizmek için C9–C10 yan zincirinin tamamını **D**'den çıkarınız, C8 karbonili yerine C8–OH koyunuz ve bir C8=C8a çift bağı çiziniz. Geriye kalan stereomerkezler konfigürasyonlarını korur.

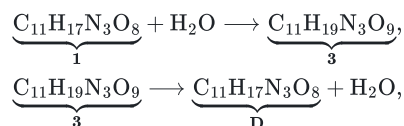
**2'nin oluşumu.** Ürün, **2-amino-6-(hidroksimetil)kinazolin-8-ol**,  $\text{Nc1ncc2cc}(\text{CO})\text{cc}(\text{O})\text{c2n1}$ 'dir.

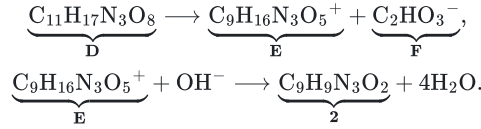
**E**'nin enol gösteriminden başlanarak gerçekleşen üç dehidrasyon şöyledir:

| Uzaklaştırılan hidroksil | Uzaklaştırılan hidrojen | Oluşan çift bağ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| C4–OH                    | N3–H                    | N3=C4           |
| C5–OH                    | C4a–H                   | C4a=C5          |
| C6–OH                    | C7–H                    | C6=C7           |

Mevcut C8=C8a bağı, karbon halkasının doymamışlığını tamamlar. Deprotonlanma ve guanidinyum π bağlarının yeniden düzenlenmesi aromatik kinazolini verir.

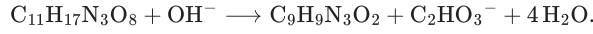
Gösterilen protonlanma durumları için atom ve yük bakımından denkleştirilmiş denklemler şöyledir:





Burada su O, hidroksit iyonu ise  $[OH^-]$ 'dir. Son denklem, dehidrasyondan gelen üç su molekülünü ve nötralleşmeden gelen bir su molekülünü içerir.

Dolayısıyla toplam tepkime şöyledir:



### 7.3 — L-arjinin kökenli karbon atomları

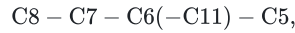
**L-Arjininin**, soruda çizilen protonlanma durumundaki SMILES gösterimi şöyledir:

NC(=[NH2+])NCCC([C@H])(N)C(=O)[O-]

Guanidinyum karbonu ve kesintisiz beş karbonlu zinciri, bu zincir kırılmadan tetrodotoksinle eşleştirilebilir:

| L-arjinindeki karbon                                   | Tetrodotoksindeki karşılık gelen karbon |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Guanidinyum karbonu                                    | C2                                      |
| Guanidino azotuna komşu yan zincir karbonu, $C_\delta$ | C4                                      |
| $C_\gamma$                                             | C4a                                     |
| $C_\beta$                                              | C8a                                     |
| Amino asidin $C_\alpha$ karbonu                        | C9                                      |
| Karboksilat karbonu                                    | C10                                     |

Geriye kalan beş karbonlu parça, şu dallanmış zincirdir:



Bu zincir, prenil vericisinin karbon bağlantı düzeniyle örtüşür.

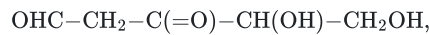
Başlangıçta verilen tetrodotoksin çiziminde şunları daire içine alınız:

1. Üç azotun tümüne bağlı olan karbon.
2. Üstteki halka NH grubuna doğrudan bağlı, hidroksil taşıyan karbon.
3. Buna komşu metin karbonu, C4a.
4. Diğer halka NH grubuna bağlı olan komşu kuaterner karbon, C8a.
5. Bu kuaterner karbonun üstündeki, hidroksil taşıyan metin karbonu, C9.
6. Negatif yüklü oksijeni taşıyan karbon, C10.

1'den 3'e hidroliz, oksijenlerin bağlantı düzenini değiştirir ancak bu karbon-karbon bağlantılarını korur; dolayısıyla her iki çizimde de eşleştirme aynıdır.

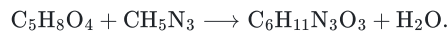
### 7.4 — G'nin oluşumu ve stereokimyası

Açık zincirli **2-deoksi-3-okso-D-pentoz** şöyledir:



Stereokimyasal SMILES gösterimi O=CCC(=O)[C@H](O)CO'dur.

**Guanidin**, N=C(N)N'dir. Molekül formülleri şu denklemi gerektirir:



Yalnızca **bir su molekülü** kaybedilir. Her iki karbonil grubunda tam kondenzasyon gerçekleşseydi iki su molekülü kaybedilir ve verilen formülle uyumayan C\_6H\_9N\_3O\_2 elde edilirdi.

Halkalı ara ürün, ketonda kondenzasyonu takiben başka bir guanidin azotunun aldehide molekül içi katılmasıyla oluşabilir. Bu, aldehit oksijenini hemiaminal hidroksili olarak korurken altı üyeli bir halka oluşturur. Proton aktarımları, Cevaplar bölümünde belirtilen **G**'nin enamin tautomerini verir.

Bu tautomeri tam olarak çizmek için şu halka dizisini kullanınız:



Burada C6 sübtitüenti, aşağıdaki gösterimde kodlanan, stereokimyası tanımlı dihidroksietil grubudur:

NC1=NC([C@H](O)CO)=CC(O)N1.

Başlangıçtaki şekerin stereomerkezi uzaysal konfigürasyonunu korur. Yan zincirin Fischer izdüşümünde:

- Heterosiklik halka stereomerkezin üstündedir.
- Uçtaki hidroksimetil grubu stereomerkezin altındadır.
- Hidroksil grubu sağda, hidrojen soldadır.

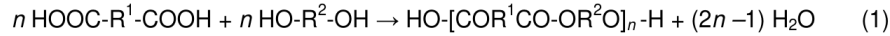
Başlangıç şekerinde karşılık gelen merkez *R* olmasına rağmen, bu merkezin tanımlayıcısı **G**'de *S*'dir. Bu değişiklik, keton karbonu azot içeren halkanın bir parçası hâline geldiğinde CIP önceliklerinin değişmesinden kaynaklanır; inversiyonu ifade **etmez**.

Yeni oluşan hemiaminal karbonunun stereokimyası belirtilmemiştir; bu, hidroksil bağının dalgalı gösterilmesiyle uyumludur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 8: Polikondenzasyon ve polimerleşme derecesi

İki fonksiyonlu moleküller arasındaki esterleşme tepkimesi, denklem (1)'de gösterildiği gibi, polikondenzasyon (genellikle "kondenzasyon polimerleşmesi" olarak adlandırılır) yoluyla tipik doğrusal zincirli polimerlerden birini oluşturur. Polimerleşme koşullarının ve işlemlerinin kontrolü, polimer zincirlerinin uzunluğunu, yani ortalama polimerleşme derecesi  $X$ 'i belirler (bu örnekte  $X = 2n$  olduğuna dikkat ediniz).  $X$  (ve aynı zamanda  $n$ ) ortalama bir sayı olduğundan, her zaman bir tam sayı olmayıp ondalık basamakları olan bir değer olabilir.



$X$ , fonksiyonel grupların (burada  $-\text{COOH}$  ve  $-\text{OH}$ ) tüketiminden tahmin edilebilir. Tepkime derecesi  $p$ 'yi  $p = (N_0 - N)/N_0$  ( $\leq 1$ ) olarak tanımlayalım; burada  $N_0$  ve  $N$ , sırasıyla polimerleşmeden önceki ve sonraki toplam fonksiyonel grup sayılarını gösterir. Dikarboksilik asit moleküllerinin (**A**) ve diol moleküllerinin (**B**) her bir fonksiyonel grubu için sırasıyla "A" veya "B" alt indislerini ekleyerek  $N_{A0}$ ,  $N_{B0}$ ,  $N_A$  veya  $N_B$  gösterimlerini kullanırız; yani  $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$  ve  $N = N_A + N_B$  olur. Başlangıç beslemesi,  $N_{A0} \leq N_{B0}$  örneğinde olduğu gibi dengesiz olduğunda,  $X$ , denklem 2'de gösterildiği üzere  $p_A$  ve  $r$  cinsinden ifade edilir; burada  $r = N_{A0}/N_{B0}$  ( $\leq 1$ ) ve  $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$ 'dir.  $r = 1$  ise  $p_A$ ,  $p$  ile özdeşir ve denklem 2, Carothers denklemiyle aynı hâle gelir.

$$X = \frac{1+r}{1+r-2p_A r} \quad (2)$$

Adipik asit (heksandioik asit) ve heksametilendiaminin (heksan-1,6-diamin) eşmolar karışımının polikondenzasyonu bir naylon-6,6 örneği hazırlanmıştır.

**8.1** Bu naylon-6,6 örneğinin kimyasal yapısını gösteriniz.

[Dikkat: Polikondenzasyona eşmolar karışımdan başlandığında uç gruplar nelerdir?]

**8.2** Bu naylon-6,6 örneğinin ortalama molar kütlesi  $M$ , 5507.25 ( $\text{g mol}^{-1}$ ) olduğunda,  $X$  değerini virgülden sonra iki basamağa kadar hesaplayınız.

**8.3** Yukarıdaki naylon-6,6 örneğini hazırlamak için gerekli  $p$  değerini virgülden sonra beş basamağa kadar veriniz. **8.2**'de sayısal bir cevap bulamadıysanız bunun yerine 52.50 değerini kullanınız.

Düşük molekül kütleli poliester (oligoester), 36.54 g adipik asit (heksandioik asit) ve bilinmeyen miktarda  $[W \text{ (g)}]$  bütan-1,4-diol (Bdiol) karışımından hazırlanır.  $p_A \rightarrow 1$  koşulunda, her iki zincir ucunda da Bdiol birimleri taşıyan,  $X = 11.00$  olan oligoester elde edilir.

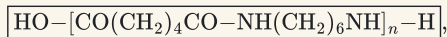
**8.4**  $X = 11.00$  olan bu oligoesterin tam kimyasal yapısını gösteriniz.

**8.5** Bilinmeyen miktar  $W \text{ (g)}$ 'yi virgülden sonra bir basamağa kadar hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- 8.1:** Naylon-6,6,



ile gösterilir ve karboksil ile amino uç gruplarına sahiptir. Tekrarlanan parçanın SMILES gösterimi:  $[*]\text{C}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}[*]$ ; tam zincirin nasıl oluşturulduğu aşağıda belirtilmiştir.

- 8.2:** Aşağıda belirtilen atom ağırlığı kabulü kullanılarak  $X = 48.50$ .
- 8.3:**  $p = 0.97938$ .
- 8.4: Beş adipat kalıntısı ve altı bütan-1,4-diol kalıntısı** içeren, hidroksil uçlu oligo(bütlen adipat). Tam 11 birimli zincirin SMILES gösterimi:  
 $\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCOC}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{OCCCCO}$ .
- 8.5:**  $W = 27.0 \text{ g}$ .

## Çözüm

Sayısal hesaplamalarda, virgülden sonra iki basamaklı şu atom ağırlıklarını kullanınız:

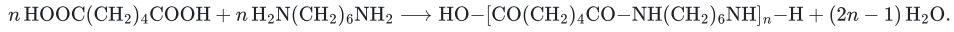
$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

### 8.1

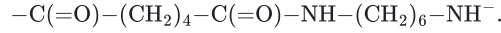
Monomerler şunlardır:

- Adipik asit (heksandioik asit)**,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , SMILES  $\text{O=C(O)CCCC(=O)O}$ .
- Heksametilendiamin (heksan-1,6-diamin)**,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ , SMILES  $\text{NCCCCCN}$ .

Bir karboksil grubu ile bir amino grubu kondenzasyona girerek bir amit bağı oluşturur ve **su**,  $\text{H}_2\text{O}$ , SMILES  $\text{O}$ , açığa çıkarır. Her bir monomerin  $n$  molekülünün tek bir doğrusal zincirde birleştirilmesi için  $2n - 1$  amit bağı gerekir. Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Dolayısıyla, istenen temsili **naylon-6,6** zincirinin bir ucunda  $-\text{COOH}$  grubu, diğer ucunda ise  $-\text{NH}_2$  grubu bulunur. Tekrarlanan bağlanma düzeni şöyledir:



Yukarıda verilen tekrarlanan parçanın SMILES gösteriminde  $[ * ]$ , komşu birimlere bağlanma noktalarını belirtir. Herhangi bir pozitif tam sayı  $n$  için, gösterilen uç gruplara sahip tam zincirin SMILES gösterimi,  $\text{O}$  yazılıp ardından  $\text{C}(=\text{O})\text{CCCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}$  parçasının art arda  $n$  kopyası eklenerek oluşturulur. Tek bir standart moleküler SMILES gösterimi, zincir uzunluklarının dağılımını veya tam sayı olmayan bir ortalama  $n$  değerini kodlayamaz.

Kesin olarak ifade etmek gerekirse, eşmolar bir besleme, örneğin tamamında kalan karboksil ve amino gruplarının **toplam** sayılarının eşit olmasını sağlar. Bu, her bir zincirin uç gruplarının birbirinden farklı olmasını gerektirmez; gösterilen zincir, dengeli bileşimi temsil eder.

## 8.2

Monomerlerin ve suyun molar kütleleri şöyledir:

$$\begin{aligned} M_{\text{adipik asit}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{diamin}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{su}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Denkleştirilmiş kondenzasyon denklemi kullanılarak,

$$\begin{aligned} M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\ &= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

$18.02 \text{ g mol}^{-1}$  terimi, zincir uçlarının katkısını hesaba katar. Dolayısıyla,

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

$X$ , her iki monomerin kalıntılarını da saydığından,

$$X = 2n = 48.50.$$

Tam sayı olmayan  $n$ , soruda belirtildiği gibi bir ortalamadır.

## 8.3

Eşmolar karışım için  $r = 1$  ve  $p_A = p$ 'dir. Denklem (2) şu sonucu verir:

$$X = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}.$$

Bu nedenle,

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443 \dots,$$

böylece, virgülden sonra beş basamakla,

$$p = 0.97938.$$

## 8.4

Diol, **bütan-1,4-diol**,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , SMILES  $\text{OCCCCO}$ , bileşigidir.

$p_A \rightarrow 1$  limitinde tüm karboksil grupları esterleşmiştir. Diol kalıntılarıyla sonlanan doğrusal bir zincirde birimler şu şekilde dönüşümlü sıralanmalıdır:



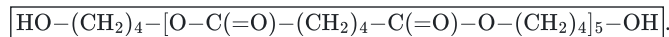
Zincir  $a$  asit kalıntısı ve  $b$  diol kalıntısı içeriyorsa,

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

Bunun sonucunda,

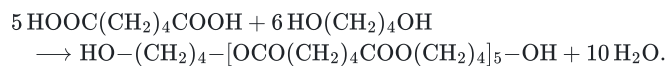
$$a = 5, \quad b = 6.$$

Dolayısıyla, istenen 11 birimli yapının tam gösterimi şöyledir:



Bu **hidroksil uçlu oligo(bütlen adipat)**, altı diol kalıntısıyla dönüşümlü sıralanan beş adipat kalıntısına sahiptir. Her iki uç da  $-\text{CH}_2\text{OH}$  grubudur ve on karboksil grubunun tamamı ester gruplarına dönüşmüştür. Tam SMILES gösterimi **Cevaplar 8.4**'te verilmiştir.

Denkleştirilmiş kondenzasyon denklemi şöyledir:



Ürünün molekül formülü  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 'dir.  $X$  bir ortalama olduğundan, örnek farklı zincir uzunlukları içerebilir; yukarıdaki yapı, istenen 11 birimli temsili yapıdır.

## 8.5

Her iki monomer de iki fonksiyonlu olduğundan, başlangıçtaki fonksiyonel grup oranları mol oranlarına eşittir:

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} = \frac{n_{asit}}{n_{diol}}.$$

$p_A \rightarrow 1$  olduğunda,

$$11.00 = \frac{1 + r}{1 - r},$$

buradan,

$$r = \frac{11 - 1}{11 + 1} = \frac{5}{6}.$$

Adipik asidin madde miktarı şöyledir:

$$n_{asit} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

Bu nedenle,

$$n_{diol} = \frac{6}{5} (0.2500) = 0.3000 \text{ mol}.$$

Bütan-1,4-diol için,

$$M_{diol} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g},$$

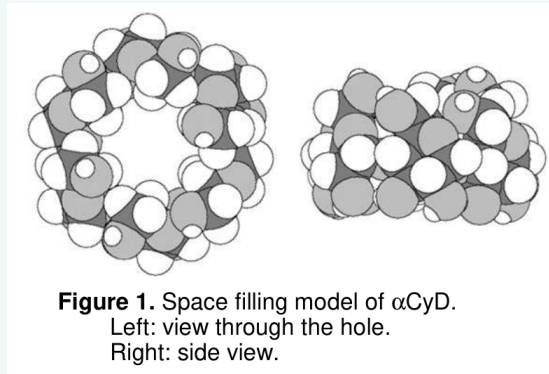
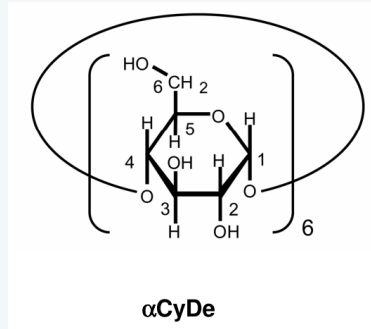
ve virgülden sonra bir basamakla,

$$\boxed{W = 27.0 \text{ g}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 9: α-Siklodekstrin

α(1→4) bağlarıyla bağlanmış altı α-D-glukopiranozit biriminden oluşan halkalı bir oligosakkarit olan α-siklodekstrin (αCyD), topolojik olarak toroit biçiminde gösterilebilir (Şekil 1). αCyD içindeki α-D-glukopiranozit birimleri genellikle en kararlı sandalye konformasyonundadır.



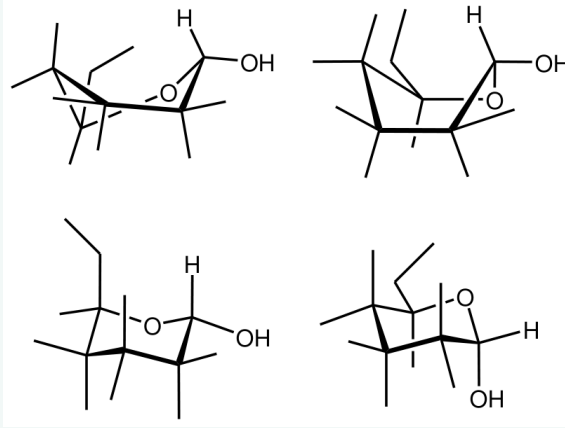
Şekil 1. αCyD'nin uzay dolduran modeli.

Sol: boşluk boyunca görünüm.

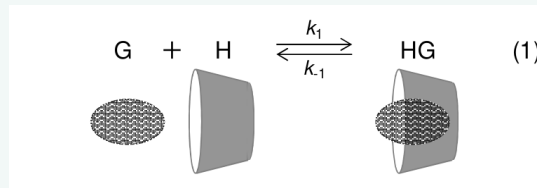
Sağ: yandan görünüm.

**9.1** D-glukozun stereojenik C-2 ve C-5 karbonlarındaki mutlak konfigürasyonu (*R* veya *S*) belirtiniz. Ayrıca D-glukozun açık zincirli biçiminin stereoyapısını çizin.

**9.2** Aşağıdaki tamamlanmamış dört α-D-glukopiranoz formülünden en kararlı konformasyonu seçiniz. Ayrıca α-D-glukopiranoz formülünü tamamlamak için dört OH grubu ve dört H atomu ekleyiniz.

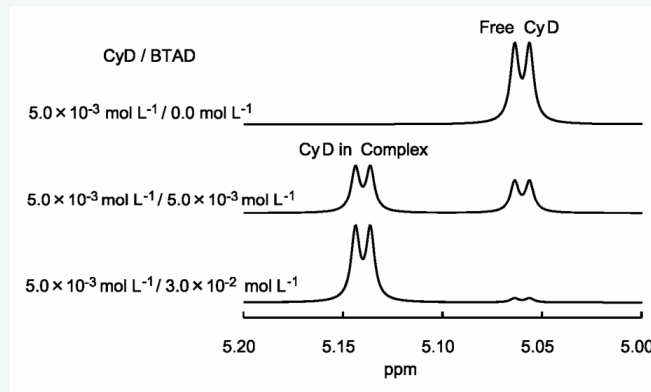
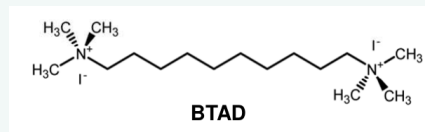


αCyD, suda hidroforbik molekülleri konuk edebilir. Konak : konuk (H : G) stokiyometrisi 1 : 1 olduğunda, içirme kompleksi oluşumu aşağıdaki dengeyle gösterilebilir.



Burada  $k_1$  ve  $k_{-1}$ , sırasıyla ileri ve geri tepkimelerin hız sabitleridir. Bir konunun αCyD ile kompleks oluşturmaya,  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında kimyasal kayma değişimine yol açar.

Şekil 2, değişen miktarlarda BTAD (1,10-bis(trimetilamonyum)dekan diiyodür) varlığındaki kimyasal kayma değişimini gösteren  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının bir bölümünü (αCyD'nin H-1 sinyalleri) göstermektedir. 5.06 ppm'deki dublet pik serbest αCyD'nin H-1 protonundan, 5.14 ppm'deki dublet ise BTAD ile kompleks oluşturmuş αCyD'nin H-1 protonundan kaynaklanır. (Şekil 2'de verilen spektrumların kompleksleşme dengesi durumunda ölçüldüğüne dikkat ediniz.)



Şekil 2.

αCyD derişimi  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  olan ve BTAD derişimi 0 ile  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  arasında değişen çözeltilerin büyütülmüş  $^1\text{H}$  NMR spektrumları (αCyD'nin H-1 sinyalleri).

**9.3** Hem αCyD hem de BTAD derişiminin  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  olduğu ve 5.06 ile 5.14 ppm'deki dubletlerin bağıl pik alanlarının sırasıyla 0.41 ve 0.59 olduğu bir çözeltiyi ele alınız. αCyD / BTAD içirme kompleksi oluşumunun derişim cinsinden denge sabiti  $K'$ 'yi (2 anlamlı basamakla) hesaplayınız.

αCyD'nin heksiltrimetilamonyum bromür (HTAB) ile kompleksleşmesi, NMR spektrumlarında αCyD/BTAD kompleksleşmesinden farklı bir şekilde görünür. Şekil 3, αCyD/HTAB çözeltilerindeki  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarının bir bölümünü (HTAB'nin H-6 sinyali) göstermektedir. Sinyal, αCyD derişimine bağılı olarak serbest HTAB'nin konumundan αCyD/HTAB'nin konumuna, çözeltideki kompleksin kesriyle orantılı biçimde kayan tek bir triplet (iki triplet değil) olarak görünür. Serbest HTAB'nin ve αCyD ile kompleks oluşturmuş HTAB'nin H-6 sinyalleri, sırasıyla 0.740 ppm ve 0.860 ppm'de bulunan tripletlerdir.

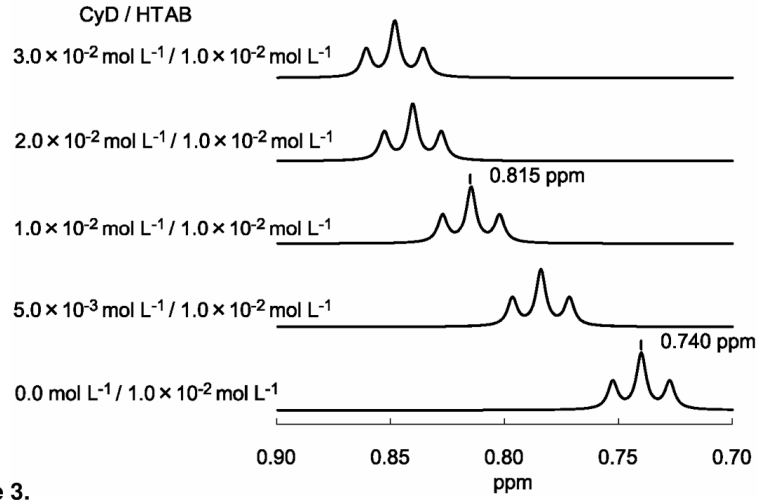
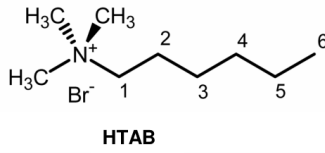


**Figure 3.**

Şekil 3.

HTAB derişimi  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  olan ve  $\alpha\text{CyD}$  derişimi 0 ile  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  arasında değişen çözeltilerin büyütülmüş  $^1\text{H}$  NMR spektrumları (HTAB'nin H-6 sinyali).

**9.4**  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  çözeltilerindeki HTAB sinyali,  $\alpha\text{CyD}$  derişimine bağlı olarak kayan tek bir triplet olarak görünür. Yalnızca bu spektrumlara dayanarak yapılabilecek mantıklı yorum(lar)ı seçiniz.

**İpucu:** Bir konuk molekül  $\alpha\text{CyD}$ 'nin içine hızla ve tekrar tekrar girip çıktığında, konuğun yalnızca tek bir sinyali gözlenir; bu sinyal, serbest konuğun kimyasal kayması ile  $\alpha\text{CyD}$  içine alınmış konuğun kimyasal kaymasının ağırlıklı ortalamasında yer alır.

- a)  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 'nin  $k_1$  değeri  $>$   $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ 'nin  $k_1$  değeri
- b)  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 'nin  $k_1$  değeri  $<$   $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ 'nin  $k_1$  değeri
- c)  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 'nin  $K$  değeri  $>$   $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ 'nin  $K$  değeri
- d)  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 'nin  $K$  değeri  $<$   $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ 'nin  $K$  değeri

**9.5** Hem  $\alpha\text{CyD}$  hem de HTAB derişiminin  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  olduğu çözeltildeki HTAB sinyalleri 0.815 ppm'de yer alır.  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  kompleksleşmesinin  $K$  değerini (2 anlamlı basamakla) hesaplayınız.

**9.6**  $40.0^\circ\text{C}$  ve  $60.0^\circ\text{C}$ 'de  $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$  kompleksleşmesinin  $K$  değerleri sırasıyla  $3.12 \cdot 10^2$  ve  $2.09 \cdot 10^2$ 'dir. Entalpi değişimini,  $\Delta H^\circ$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] ve entropi değişimini,  $\Delta S^\circ$  [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ] (2 anlamlı basamakla) hesaplayınız. ( $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ 'nin sıcaklığa bağımlılığını ihmal ediniz.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- **9.1: C-2: R; C-5: R.** Açık zincirli D-glukoz:  $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$ . Fischer izdüşümünde üstte CHO, altta  $\text{CH}_2\text{OH}$  bulunur; C-2'den C-5'e kadar olan OH grupları sırasıyla **sağda, solda, sağda, sağdadır**.
- **9.2: Sağ alttaki yapıyı,**  $\alpha\text{-D}$ -glukopiranozun  $^4\text{C}_1$  sandalye konformasyonunu seçiniz:  $\text{OC}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}$ . C-1'deki OH aksiyal ve aşağı yönlüdür; C-2, C-3 ve C-4'teki OH grupları ile C-5'teki  $\text{CH}_2\text{OH}$  grubu ekvatoryaldir. Etiketleri aşağıda belirtildiği gibi tamamlayınız.
- **9.3:**  $K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
- **9.4:** Değişim örüntüsünden çıkarılması amaçlanan nitel yorum **a)** seçeneğidir. Nicel popülasyon verileri **d)** seçeneğini de ortaya koyar; aşağıdaki açıklamaya bakınız.
- **9.5:**  $K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
- **9.6:**  $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

## Çözüm

### 9.1

Açık zincirli D-glukozun istenen Fischer izdüşümünde karbon zinciri düşeydir; aldehit grubu CHO en üstte, CH<sub>2</sub>OH ise en altta yer alır.

| Stereojenik karbon | Soldaki süstitüent | Sağdaki süstitüent |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| C-2                | H                  | OH                 |
| C-3                | OH                 | H                  |
| C-4                | H                  | OH                 |
| C-5                | H                  | OH                 |

Fischer izdüşümünde yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir.

**C-2**'de CIP öncelikleri şöyledir:

$$\text{OH} > \text{C-1 tarafı} > \text{C-3 tarafı} > \text{H}.$$

Karşılaştırmada aldehit karbonu (O, O, H) atomlarına bağlı kabul edilirken C-3, (O, C, H) atomlarına bağlıdır. Dolayısıyla aldehit tarafı daha yüksek önceliğe sahiptir. Yatay konumdaki hidrojenin gözlemciye doğru yöneldiği dikkate alındığında *R* elde edilir.

**C-5**'te öncelikler şöyledir:

$$\text{OH} > \text{C-4 tarafı} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}.$$

C-4 tarafında bağlı atomlar (O, C, H) iken C-6'da (O, H, H)'dir. Aynı Fischer izdüşümü analizi *R* sonucunu verir.

Böylece

$$\boxed{\text{C-2: } R, \quad \text{C-5: } R}.$$

Açık zincirli biçimin tam konfigürasyonu (*2R, 3S, 4R, 5R*)'dir.

### 9.2

**Sağ alttaki çizim**, kararlı <sup>4</sup>C<sub>1</sub> sandalye konformasyonudur. Çizimi aşağıdaki tabloya göre tamamlayınız; "yukarı" ve "aşağı" halkanın iki yüzünü ifade eder.

| Karbon | Oksijen içeren süstitüent              | Hidrojen           |
|--------|----------------------------------------|--------------------|
| C-1    | OH: aksiyal, aşağı                     | Ekvatoryal, yukarı |
| C-2    | OH: ekvatoryal, aşağı                  | Aksiyal, yukarı    |
| C-3    | OH: ekvatoryal, yukarı                 | Aksiyal, aşağı     |
| C-4    | OH: ekvatoryal, aşağı                  | Aksiyal, yukarı    |
| C-5    | CH <sub>2</sub> OH: ekvatoryal, yukarı | Aksiyal, aşağı     |

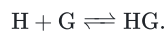
Özellikle, eksik dört OH etiketini **C-2, C-3, C-4 ve C-6 yan zincirinin ucuna** ekleyiniz. Eksik dört H etiketini **C-2, C-3, C-4 ve C-5'e** ekleyiniz.

Bu sandalye konformasyonunda, halkadaki anomerik olmayan üç hidroksil grubu ve hidroksimetil grubu ekvatoryal konumda bulunur; böylece elverişsiz aksiyal etkileşimler en aza iner. α anomerinde anomerik hidroksil grubu, C-5'teki hidroksimetil grubuna göre halkanın karşı yüzündedir; bu nedenle bu sandalye konformasyonunda aksiyal ve aşağı yönlüdür.

Yukarıda verilen SMILES, stereoizomeri belirtir; sandalye konformasyonu ve aksiyal/ekvatoryal yerleşimler tabloda belirtilmiştir.

### 9.3

H konağı, G konuğu ve HG bunların 1:1 içerme kompleksini gösterebilir:



Derişim cinsinden denge sabiti şöyledir:

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}.$$

Serbest veya kompleksleşmiş her konak, aynı sayıda H–1 protonu katkısı yapar. Dolayısıyla piklerin integral alanları, konağın bu iki durumdaki kesirlerini verir:

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

Toplam konak ve konuk derişimlerinin her ikisi de  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  olduğundan,

$$[\text{HG}] = 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}] = 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

1:1 stokiyometrisi ve toplam derişimlerin eşit olması şu sonucu verir:

$$[\text{G}] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

ya da iki anlamlı basamakla,

$$K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

#### 9.4

HTAB için ara bir kimyasal kaymada gözlenen tek triplet, **NMR zaman ölçeğinde serbest ve bağlı durumlar arasında hızlı değişim** olduğunu gösterir. Gözlenen kimyasal kayma şöyledir:

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

burada  $f$ , konunun bağlı olan kesridir.

BTAD için serbest konağa ve kompleksleşmiş konağa ait ayrı dubletler görünür olmaya devam eder; bu, **NMR zaman ölçeğinde yavaş değişim** olduğunu gösterir.

Dolayısıyla amaçlanan nitel kinetik yorum **a)** seçeneğidir: HTAB için daha hızlı birleşme/değişim.

Ortalamayı yansıtan bir sinyal, tek başına dengedeki bağlanmanın daha güçlü veya daha zayıf olduğunu ortaya koymaz. Denge,

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

İleri ve geri yöndeki değişimlerin her ikisi de, hız sabitlerinin oranı artmadan hızlanabilir. Bu nedenle **yalnızca ortalamayı yansıtan sinyaller ile ayrı sinyaller arasındaki ayırmadan ne c) ne de d) sonucu çıkar.**

Ancak nicel popülasyonlar kullanıldığında, 9.3 ve 9.5 kısımları

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

olduğunu ortaya koyar; dolayısıyla **spektrumlardaki sayısal bilgiler hesaba katıldığında d) seçeneği de desteklenir.**

#### 9.5

$f$ , HTAB'nin kompleks içinde bulunan kesri olsun. Ağırlıklı ortalama kimyasal kayma şu bağıntıyı verir:

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

Buradan

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

Toplam konuk derişimi  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  olduğundan,

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Toplam konak ve konuk derişimleri eşit olduğu için,

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

ve sonuç olarak

$$K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

#### 9.6

Sıcaklıkları keline dönüştürelim:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

Termodinamik logaritmlar için boyutsuz  $K^\circ = Kc^\circ$  sabitini kullanalım; burada  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür. Dolayısıyla bu sabitin sayısal değerleri 312 ve 209'dur.

$\Delta H^\circ$ 'nin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılırsa, integrali alınmış van 't Hoff denklemi şöyledir:

$$\ln \left( \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  kullanılarak,

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece

$$\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Negatif işaret, sıcaklık arttıkça  $K$ 'nin azalmasıyla uyumludur.

Ardından,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

dolayısıyla

$$\Delta S^\circ = R \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

$T_1$  kullanılıp entalpinin yuvarlanmamış değeri korunarak,

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

---

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.