

IChO 1993

Teorik sorular ve çözümler · Perugia, İtalya · 5 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1993/

Soru 1: Nükleer tıpta radyoaktif iyot-131

^{131}I , tiroidin endokrin bozukluklarını sintigrafi yoluyla belirlemeye yönelik analitik işlemlerde nükleer tıpta kullanılan, iyodun radyoaktif bir izotopudur (e^- yayıcısı). ^{131}I izotopunun bozunma hız sabiti k , $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ değerindedir.

Sorular:

- 1.1 ^{131}I izotopunun bozunma tepkimesini yazınız.
 - 1.2 ^{131}I izotopunun yarı ömrünü gün cinsinden hesaplayınız.
 - 1.3 Bir ^{131}I örneğinin aktivitesinin başlangıç değerinin %30'una düşmesi için gereken süreyi gün cinsinden hesaplayınız.
 - 1.4 Bir Geiger sayacının $10^{-4} \mu\text{C}$ mertebesindeki aktiviteleri algıladığını bilerek, bu sayaçla algılanabilecek en küçük ^{131}I miktarını gram cinsinden hesaplayınız.
- 1 Curie (c), 3.7×10^{10} parçalanma s^{-1} üreten radyoizotop miktarıdır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1



Yavru çekirdek ksenon-131'dir (atomik SMILES: [131Xe]).

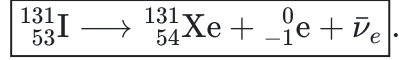
- 1.2 $t_{1/2} = 8.08 \text{ gün}$.
- 1.3 $t = 14.0 \text{ gün}$.
- 1.4 $m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}$.

Çözüm

1.1

Beta eksi bozunmasında, çekirdekteki bir nötron bir elektron ve bir elektron antinötrinosu, $\bar{\nu}_e$, yayarak bir protona dönüşür. Dolayısıyla kütle numarası değişmezken atom numarası bir artar.

İyodun atom numarası 53 olduğundan, yavru çekirdeğin atom numarası 54'tür ve bu çekirdek ksenondur:



Kütle numaraları $131 = 131 + 0$ biçiminde, çekirdek yükleri ise $53 = 54 - 1$ biçiminde dengelenir. Antinötrinin elektrik yükü ve nükleon sayısı sıfırdır.

İzotop atomları iyot-131, $[{}^{131}\text{I}]$, ve ksenon-131, $[{}^{131}\text{Xe}]$, atomlarıdır; bu atomik SMILES gösterimleri izotopları tanımlarken denklem nükleer dönüşümü betimler.

1.2

Radyoaktif bozunma, birinci dereceden hız yasasına uyar:

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

burada $N(t)$, bozunmamış çekirdeklerin sayısıdır. Yarı ömür sonunda $N/N_0 = 1/2$ olduğundan,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Böylece,

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 6.9803 \times 10^5 \text{ s}.$$

1 gün = 86400 s kullanılarak,

$$\boxed{t_{1/2} = 8.08 \text{ gün}}.$$

1.3

Aktivite $A = kN$ olduğundan, radyoaktif çekirdek sayısı ile aynı oranda azalır:

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-kt}.$$

Başlangıç değerinin 30%'una eşit bir aktivite için,

$$0.30 = e^{-kt}, \quad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

Dolayısıyla,

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1.21246 \times 10^6 \text{ s},$$

ve

$$\boxed{t = \frac{1.21246 \times 10^6}{86400} \text{ gün} = 14.0 \text{ gün}}.$$

1.4

Algılanabilir en küçük aktiviteyi saniye başına parçalanma sayısına dönüştürelim:

$$A_{\min} = 10^{-4} \mu\text{C} = 10^{-10} \text{ C}.$$

Verilen curie dönüşümü kullanılarak,

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ Bq}.$$

$A = kN$ olduğundan, buna karşılık gelen radyoaktif çekirdek sayısı

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7 \text{ s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 3.726 \times 10^6.$$

İyot-131'in molar kütlesi $M \approx 131 \text{ g mol}^{-1}$ alınarak ve Avogadro sabiti $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_A} M = \frac{3.726 \times 10^6}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (131 \text{ g mol}^{-1}).$$

Böylece,

$$m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Safra asitlerinin HPLC ile tayini

Safra içeren onikiparmak bağırsağı içeriğinin geri kaçıışının gastritin başlıca nedeni olduğundan şüphelenilmektedir ve ilaç tedavisi, safra asitlerini ve lizolesitini bağlayarak mide özsuyunun pH değerini tamponlayan antasitlerle tedaviye dayanmaktadır. Piyasada bulunan bazı antasit formülasyonlarının özelliklerini incelemek üzere iki safra asidi, kolik asit (CA) ve glikolik asit (GCA), seçilmiştir. Bu iki asidin yapay ve doğal mide özsularında ayrılması ve tayini gerekli olmuş ve analitik teknik olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılmıştır.

Yayımlanmış literatür verilerine dayanılarak iki kromatografi kolonu (sırasıyla A ve B) seçilmiş ve yukarıda sözü edilen bileşiklerin en iyi ayrılmasını sağlayacak kolonu (A ve B arasından) belirlemek için ön deneyler yapılmıştır. İki asidin, kromatografi kolonlarında tutulmayan bir maddenin ve iç standart (i.s.) olarak kullanılan bir bileşiğin alıkonma süreleri (t) tablonun ilk iki sütununda gösterilmiştir. Her iki kromatografi kolonu da 25 cm uzunluğundadır ve metre başına 2.56×10^4 teorik plaka ($N \text{ m}^{-1}$) verimliliğine sahiptir.

Asıl analizde, yapay bir mide özsuyu uygun bir çözücü karışımıyla ekstrakte edilmiş ve elde edilen son çözelti (1 cm^3), başlangıçtaki karışımda bulunan iki asidin %100'ünü içermiştir. Ekstraktın $100 \mu\text{cm}^3$ 'ü, $2.7 \mu\text{mol}$ iç standart ile birlikte, seçilen kolon kullanılarak HPLC ile analiz edilmiştir. CA ve GCA'nın iç standarda göre yanıt faktörleri (F) ve iki bileşiğin kromatografik pik alanları tabloda verilmiştir.

	Kolon A t (s)	Kolon B t (s)	F	Alan
Tutulmayan bileşik	120	130	-	-
Kolik asit (CA)	380	350	0.5	2200
Glikolik asit (GCA)	399	395	0.2	3520
İç standart	442	430	-	2304

Soruları yanıtlarken aşağıdaki bağıntıları hatırlayınız:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

$$K' = K'_2 = \frac{t'_2}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

Sorular:

2.1 Doğru bir tayinin tüm bileşiklerin mümkün olan en iyi şekilde (taban çizgisinde) ayrılmasını gerektirdiğini göz önünde bulundurarak, R , α ve K' değerlerini kullanıp iki kromatografi kolonundan hangisini kullanacağınızı gösteriniz (tutulmayan bileşiği dikkate almayınız).

2.2 Ekstrakt çözeltisindeki her bir asidin miktarını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1: B kolonunu** seçiniz. Bu kolonun komşu pikler arasındaki ayırma güçleri $R_{CA,GCA} = 2.28$ ve $R_{GCA,is} = 1.63$ olup her ikisi de taban çizgisinde ayrılma için uygun olarak kullanılan $R \geq 1.5$ ölçütünü aşmaktadır. A kolonunda $R_{CA,GCA} = 0.952$ olup bu değer yetersizdir.
- 2.2:** Basılı metindeki alikot birimi ve yanıt faktörü için hangi tanımın kullanıldığının belirtilmemiş olması, bazı açıklamalar yapılmasını gerektirmektedir. **Kastedilen alikot 100 μL ise**, ekstraktın tamamındaki miktarlar şöyledir:

F_X 'e verilen anlam	Kolik asit	Glikolik asit
Bağıl yanıt: $F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}}$	51.6 μmol , yaklaşık 52 μmol	206 μmol , yaklaşık $2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}$
Ters düzeltme faktörü: $F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}$	12.9 μmol , yaklaşık 13 μmol	8.25 μmol , yaklaşık 8.3 μmol

Basılı metindeki alikot bunun yerine yazıldığı gibi $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ olarak okunursa, bu miktarların tümü **1.000 kat daha büyüktür**: aynı sayısal değerler **mmol** cinsinden geçerlidir.

Çözüm

2.1 — Kromatografi kolonunun seçimi

Her bir kolonun tamamındaki teorik plaka sayısı şöyledir:

$$N = (2.56 \times 10^4 \text{ m}^{-1})(0.25 \text{ m}) = 6400, \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

Tutulmayan bileşik ölü zamanı belirler:

$$t_{0,A} = 120 \text{ s}, \quad t_{0,B} = 130 \text{ s}.$$

Her iki kolonda da elüsyon sırası CA, GCA, iç standart şeklindedir. Dolayısıyla, ayrılması gereken komşu çiftler CA–GCA ve GCA–iç standarttır.

Her çift için önce çıkan piki 1, sonra çıkan piki 2 olarak adlandıralım. Bu durumda

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \quad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

Verilen ayırma gücü denkleminde yerine koyma, kullanışlı bir sadeleştirme sağlar:

$$R = 20 \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0} \right) \left(\frac{t_2 - t_0}{t_2} \right) \\ = 20 \frac{t_2 - t_1}{t_2}.$$

Hesaplanan parametrelerin tümü boyutsuzdur:

Kolon	Komşu çift	α	Sonra çıkan pik için K'	R
A	CA-GCA	$\frac{399 - 120}{380 - 120} = 1.0731$	$\frac{399 - 120}{120} = 2.3250$	$\frac{20(399 - 380)}{399} = 0.9524$
A	GCA-i.s.	$\frac{442 - 120}{399 - 120} = 1.1541$	$\frac{442 - 120}{120} = 2.6833$	$\frac{20(442 - 399)}{442} = 1.9457$
B	CA-GCA	$\frac{395 - 130}{350 - 130} = 1.2045$	$\frac{395 - 130}{130} = 2.0385$	$\frac{20(395 - 350)}{395} = 2.2785$
B	GCA-i.s.	$\frac{430 - 130}{395 - 130} = 1.1321$	$\frac{430 - 130}{130} = 2.3077$	$\frac{20(430 - 395)}{430} = 1.6279$

Yaklaşık olarak Gauss biçimindeki pikler için taban çizgisinde ayrılmanın geleneksel koşulu $R \gtrsim 1.5$ 'tir.

A kolonu GCA'yı iç standarttan ayırır, ancak iki asit piki önemli ölçüde örtüşür. B kolonu her iki komşu çift için de ölçütü sağlar; böylece tutulan üç bileşiğin tümü ayrı ayrı tayin edilebilir:

B kolonunu kullanınız.

2.2 — Safra asitlerinin miktarları

İki analit şunlardır:

- **Kolik asit (CA)**, $C_{24}H_{40}O_5$: C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C
- **Glikokolik asit (GCA)**, kolik asidin glisin amidi, $C_{26}H_{43}NO_6$: C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

Bu izomerik SMILES gösterimleri, 3α , 7α , 12α hidroksil grupları ve 5β konfigürasyonu da dâhil olmak üzere doğal safra asidi stereokimyasını kodlar.

n_X , analiz edilen alikottaki bir asidin miktarını gösterebilir. İç standart miktarı şöyledir:

$$n_{is} = 2.7 \mu\text{mol}.$$

Bağlı yanıt tanımı

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}},$$

kullanılıp yeniden düzenlendiğinde

$$n_X = \frac{A_X}{A_{is}} \frac{n_{is}}{F_X}.$$

elde edilir. Buna göre,

$$n_{CA, \text{aliquot}} = \frac{2200}{2304} \frac{2.7}{0.5} = 5.15625 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,aliquot}} = \frac{3520}{2304} \frac{2.7}{0.2} = 20.625 \mu\text{mol}.$$

Kastedilen alikot $100 \mu\text{L} = 0.100 \text{ cm}^3$ ise, ekstraktın tamamı on alikot içerir:

$$D = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^3} = 10.$$

Dolayısıyla,

$$n_{\text{CA,extract}} = 51.5625 \mu\text{mol} \approx 52 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 206.25 \mu\text{mol} \approx 2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}.$$

F bunun yerine bağıl yanıtın tersi olan, birim alan başına miktara dayalı düzeltme faktörünü gösteriyorsa,

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{\text{is}}/A_{\text{is}}}, \quad n_X = F_X \frac{A_X}{A_{\text{is}}} n_{\text{is}},$$

$100 \mu\text{L}$ 'lik bir alikot için karşılık gelen ekstrakt miktarları şöyledir:

$$n_{\text{CA,extract}} = 10(0.5) \frac{2200}{2304} (2.7) = 12.890625 \mu\text{mol} \approx 13 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 10(0.2) \frac{3520}{2304} (2.7) = 8.25 \mu\text{mol} \approx 8.3 \mu\text{mol}.$$

Son olarak, basılı metindeki hacim yazıldığı gibi

$$V_{\text{aliquot}} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ cm}^3$$

alındığında

$$D = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}^3} = 10^4.$$

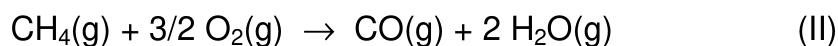
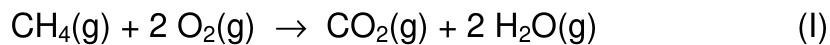
elde edilir. Bu, yukarıdaki her bir ekstrakt miktarını 10^3 katına çıkarır. Ekstraksiyon geri kazanımı %100 olduğundan, hesaplanan ekstrakt miktarları aynı zamanda mide özsuyu numunesinde başlangıçta bulunan miktarlara eşittir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Metan brülöründen çıkan karbon monoksit

Bu sorunun ilgi çekici yönü, arızalı veya yanlış ayarlanmış ısıtma sistemlerinden kaynaklanan karbon monoksit zehirlenmesi riskiyle ilişkili olmasıdır. Bu nedene bağlı zehirlenme vakaları oldukça yaygındır. Öğrenci, havadaki kabul edilebilir CO derişiminin $\leq 5 \text{ ppm}$ ve tolere edilebilen en yüksek düzeyin 50 ppm olduğunu biliyor olabilir.

Metan brülöründe aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir:



Bileşik	CH ₄	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

Sorular:

3.1 ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak her iki tepkimenin $T = 1500$ K sıcaklığındaki denge sabitlerini hesaplayınız.

3.2 Brülöre, CH₄ : O₂ mol oranı 1 : 2 olacak miktarda hava verildiğinde, dengedeki ($T = 1500$ K, $p = 1$ atm) oksijen ve karbon monoksit mol sayıları arasındaki ilişkiyi bulunuz.

Havanın hacimce bileşimini %80 N₂ ve %20 O₂ olarak kabul ediniz.

Dengede $n(\text{CH}_4) \cong 0$ yaklaşımını yapınız ve bu yaklaşımı 3.1 sorusuna verdiğiniz yanıtlara dayanarak gerekçelendiriniz.

3.3 3.2 sorusunda verilen koşullarda CO'nun dengedeki mol kesri x 'i hesaplayınız. CO'nun mol kesrinin CO₂'ninkine kıyasla çok küçük olduğunu ve dolayısıyla yanma sırasında toplam mol sayısının kayda değer ölçüde değişmediğini varsayınız. Bu varsayımı gerekçelendiriniz.

3.4 Brülöre (3.2 sorusundaki koşullara kıyasla) iki kat miktarda hava verildiğini (4 mol O₂ : 1 mol CH₄) varsayarak 3.2 ve 3.3 maddelerindeki hesaplamaları tekrarlayınız.

3.5 Bileşimin 1500 K'den oda sıcaklığına soğuma sırasında kayda değer ölçüde değişmediğini varsayarak ve su buharının gaz fazının bileşimine katkısını ihmal ederek, 3.2 ve 3.4 sorularındaki koşullarda su buharının yoğunlaşmasından sonra baca gazlarındaki CO derişimlerini (hacimce ppm olarak) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• **3.1:** 1500 K sıcaklığında $K_I = 4.62 \times 10^{27}$, $K_{II} = 2.13 \times 10^{22}$.

• **3.2:** $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})$; kalan metan ihmal edilebilir düzeydedir.

• **3.3:** Su buharı dâhil olmak üzere $x(\text{CO}) \approx 7.05 \times 10^{-5}$.

• **3.4:** Beslenen 1 mol metan esas alındığında,

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}), \quad x(\text{CO}) \approx 7.10 \times 10^{-7}.$$

• **3.5:** Suyun yoğunlaşmasından sonra, 3.2'deki koşullar için yaklaşık **hacimce 86.2 ppm**, 3.4'teki koşullar için ise yaklaşık **hacimce 0.785 ppm**.

Çözüm

Söz konusu türler metan (CH₄), c; oksijen (O₂), o=o; karbon dioksit (CO₂), o=c=o; karbon monoksit (CO), [c-]#[o+]; su (H₂O), o; ve azottur (N₂), N#N. Bu SMILES gösterimleri atomlar arasındaki bağlanma düzenini belirtir; oksijenin SMILES gösterimi, onun triplet elektronik temel hâlini belirtmez.

Gazları ideal kabul ediniz. $p^\circ = 1$ atm olmak üzere boyutsuz $a_i = p_i/p^\circ$ aktivitelerini kullanınız; dolayısıyla belirtilen toplam basınçta $a_i = x_i$ olur. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alınız.

3.1 — Denge sabitleri

Denkleştirilmiş tepkimeler



ve



şeklindedir. Ürünlere ait toplam değerlerden girenlere ait toplam değerleri çıkararak tepkime büyüklüklerini hesaplayınız:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{I}}^\circ &= -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{I}}^\circ &= 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ \Delta H_{\text{II}}^\circ &= -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{II}}^\circ &= 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \frac{3}{2}(205.0) = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

1500 K sıcaklığında $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ bağıntısı kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{I}}^\circ &= -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta G_{\text{II}}^\circ &= -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Buna göre,

$$\begin{aligned} K_{\text{I}} &= \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^2} = \exp\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = \boxed{4.62 \times 10^{27}}, \\ K_{\text{II}} &= \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13 \times 10^{22}}. \end{aligned}$$

3.2 — Stokiyometrik hava: oksijen ile karbon monoksit arasındaki ilişki

Hesaplama için 1 mol metanı esas alınız. Hava ile sağlanan miktarlar

$$n_0(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n_0(\text{N}_2) = 2 \left(\frac{80}{20} \right) = 8 \text{ mol}.$$

Her iki denge sabiti de son derece büyüktür; bu, dengenin yanma ürünleri yönünde olduğunu gösterir ve $n(\text{CH}_4) \approx 0$ yaklaşımını destekler. 3.3'te nicel bir tutarlılık kontrolü yapılacaktır.

Metan ihmal edildiğinde, karbon ve hidrojen denkliklerinden

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}.$$

elde edilir. Oksijen atomu denkliği

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol}.$$

şeklindedir. Yerine koyma işlemiyle

$$\boxed{n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})}.$$

elde edilir. Böylece, karbon dioksit yerine oluşan her bir mol karbon monoksit için yarım mol oksijen tüketilmeden kalır. Dengedeki toplam miktar

$$n_{\text{tot}} = 11 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

3.3 — Stokiyometrik hava ile karbon monoksitin mol kesri

II tepkimesinden I tepkimesi çıkarıldığında



elde edilir. Bu tepkimenin denge sabiti

$$K_d = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CO}_2}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

$x = x(\text{CO})$ olsun. 3.2'den,

$$x(\text{O}_2) = \frac{x}{2}.$$

Karbon monoksit içeriği küçük olduğunda,

$$n_{\text{tot}} \approx 11 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{11}.$$

Toplam basınç 1 atm olduğundan,

$$K_d = \frac{x\sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}} x^{3/2}.$$

Dolayısıyla,

$$x = \left(\frac{\sqrt{2} K_d}{11} \right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}.$$

Buna karşılık gelen miktar

$$n(\text{CO}) \approx 11x \text{ mol} = 7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Küçüklük varsayımı,

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

ile doğrulanır; yani karbon monoksit miktarı, karbon dioksit miktarının yalnızca yaklaşık 0.0776%'sıdır. Ayrıca,

$$\frac{n_{\text{tot}} - 11 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = \frac{n(\text{CO})/2}{11 \text{ mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

bu da toplam mol sayısında yalnızca 0.00353%'lük bir artışa karşılık gelir.

Son olarak, I tepkimesi kalan metanın mol kesrini verir:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)x(\text{H}_2\text{O})^2}{K_{\text{I}}x(\text{O}_2)^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

Dolayısıyla metanın ihmal edilmesi tamamen tutarlıdır.

3.4 — Stokiyometrik hava miktarının iki katı

1 mol metan için besleme artık 4 mol oksijen ve 16 mol azot içerir.

Karbon ve hidrojen denklikleri değişmez. Oksijen atomu denkliği

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol},$$

hâline gelir ve buradan

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

elde edilir. Buna göre toplam miktar

$$n_{\text{tot}} = 21 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}) \approx 21 \text{ mol}.$$

Böylece,

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \quad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

Aynı ayrışma dengesi kullanıldığında,

$$K_d = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42}x,$$

dolayısıyla

$$x(\text{CO}) = \frac{K_d}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}.$$

Buna göre,

$$n(\text{CO}) \approx 21x \text{ mol} = 1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Yaklaşımlar burada daha da geçerlidir:

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$
$$\frac{n_{\text{tot}} - 21 \text{ mol}}{21 \text{ mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

İ tepkimesi ayrıca $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$ sonucunu verir; bu da kalan metanın ihmal edilebilir düzeyde olduğunu doğrular.

3.5 — Yoğuşmadan sonra karbon monoksit derişimi

Belirtilen varsayım altında, soğuma sırasında karbon monoksit miktarı değişmez. Yoğuşma, her bir gaz karışımından yaklaşık 2 mol suyu uzaklaştırır.

İdeal gazlarda hacim kesri mol kesrine eşittir; dolayısıyla

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

Karbon monoksit miktarının küçük olduğu kabulüne dayanan aynı yaklaşımlar kullanıldığında:

Koşullar	$n(\text{CO})$	n_{dry}	Kuru gazdaki karbon monoksit derişimi
Stokiyometrik hava, 3.2	$7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$11 - 2 = 9 \text{ mol}$	86.2 ppm

Koşullar	$n(\text{CO})$	n_{dry}	Kuru gazdaki karbon monoksit derişimi
İki kat hava, 3.4	$1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$21 - 2 = 19 \text{ mol}$	0.785 ppm

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Frontalin sentezi

- i) Frontalin, bileşimi C %67.58, H %9.92, O %22.50 olan, batı çam böceğine ait bir feromondur. Sodyum dietilmalonattan (propandioik asidin dietil esterinin sodyum tuzu) ve 3-kloro-2-metilpropenden başlanarak oldukça uzun bir sentez yoluyla hazırlanabilen bir asetaldir.
- ii) Bu ilk basamakta oluşan **A** ürünü daha sonra derişik potasyum hidroksitle hidroliz edilir ve ardından sıcak asetik asitle işleme sokularak dekarboksillenir; böylece **B** bileşiği elde edilir. Bu bileşik hem sulu NaHCO_3 çözeltisiyle (gaz çıkışı gözlenir) hem de soğuk sulu KMnO_4 çözeltisiyle tepkimeye girer; ikincisinin rengi kahverengiye döner.
- iii) **B** bileşiği daha sonra LiAlH_4 ile yeni bir **C** bileşiğine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) dönüştürülür.
- iv) **C**'nin piridin içinde p-toluensülfonil klorürle ve ardından dimetilsülfoksit içinde sodyum siyanürle işleme sokulmasıyla **D** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$) elde edilir.
- v) **D**'nin daha sonra metilmagnezyum iyodürle tepkimesi ve ardından hidrolizi sonucunda **E** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$) elde edilir. **E**, yaklaşık 1700 cm^{-1} değerinde IR soğurması gösterir.
- vi) **E**'nin meta-kloroperbenzoik asitle epoksitlenmesiyle **F** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$) elde edilir; bu bileşik seyreltik asitlerle işleme sokulduğunda frontalin asetali **G**'ye dönüşür.

Sorular:

4.1 A - G bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1.** Yapılar aşağıdaki gibidir. Sentez rasemik ürünler verdiğiinden **F** ve **G** için her iki enantiyomer de gösterilmiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
A	Dietil 2-(2-metilprop-2-en-1-il)propandioat	<chem>CCOC(=O)C(CC(=C)C)C(=O)OCC</chem>
B	4-Metilpent-4-enoik asit	<chem>C=C(C)CCC(=O)O</chem>
C	4-Metilpent-4-en-1-ol	<chem>C=C(C)CCCO</chem>
D	5-Metilheks-5-enenitril	<chem>C=C(C)CCCC#N</chem>
E	6-Metilhept-6-en-2-on	<chem>CC(=O)CCCC(=C)C</chem>
F	(±)-6,7-Epoksi-6-metilheptan-2-on	<chem>CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1 ve CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1</chem>

Bileşik	Adı	SMILES
G	(±)-Frontalin: 1,5-dimetil-6,8-dioksabisiklo[3.2.1]oktan	C[C@]12CCC[C@](C)(OC1)O2 ve C[C@@]12CCC[C@@](C)(OC1)O2

G için verilen iki SMILES, sırasıyla (1*S*, 5*R*) ve (1*R*, 5*S*) enantiyomerlerini temsil eder.

Çözüm

4.1.

Element bileşimi, başlangıçta yararlı bir kontrol sağlar. 100.00 g madde esas alınıp standart atom kütleleri kullanıldığında,

$$n_C = \frac{67.58 \text{ g}}{12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 5.627 \text{ mol},$$

$$n_H = \frac{9.92 \text{ g}}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 9.841 \text{ mol},$$

$$n_O = \frac{22.50 \text{ g}}{16.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.406 \text{ mol}.$$

Böylece,

$$n_C : n_H : n_O = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

Dolayısıyla basit formül C_4H_7O 'dur. Aşağıdaki sentez, molekül formülünün $C_8H_{14}O_2$ olduğunu ortaya koyar.

i) Alkillemeye ile A elde edilir.

Sodyum dietilmalonat, $[Na^+] \cdot [CH_2^-] (C(=O)OCC)C(=O)OCC$, iki ester grubu arasında nükleofilik bir karbon içerir. Bu karbon, 3-kloro-2-metilpropenin, $C=C(C)CCl$, klor taşıyan karbonuna saldırır ve bir S_N2 tepkimesinde klorürün yerini alır.

Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Buna göre,



Alken grubu değişmeden kalır.

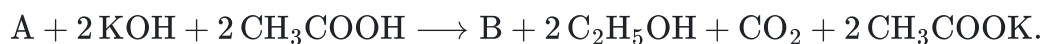
ii) Ester hidrolizi ve dekarboksillenme ile B elde edilir.

Hidroliz, her iki ester grubunu da karboksilat gruplarına dönüştürür. Protonlanma sonucunda **2-(2-metilprop-2-en-1-il)propandioik asit**, $C=C(C)CC(C(=O)O)C(=O)O$, elde edilir.

Süstitüe bir malonik asit olduğundan, ısıtıldığında bir karboksil grubunu karbondioksit olarak kaybeder:



Sabunlaşmayı ve asetik asitle işlemi kapsayan denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Dolayısıyla,



Her iki gözlem de bu yapıyı destekler:

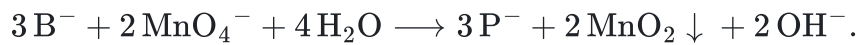
- Karboksilik asit grubu bikarbonatla tepkimeye girerek **karbondioksit**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, açığa çıkarır:



Organik ürün **4-metilpent-4-enoat iyonudur**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

- Alken grubu, soğuk sulu permanganatla dihidroksillenmeye uğrar ve kahverengi mangan(IV) oksit, MnO_2 , oluşur.

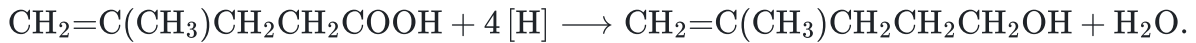
Karboksilat biçiminde denkleştirilmiş bir denklem yazmak için, $\mathbf{B}^-$ yukarıdaki iyonu, $\mathbf{P}^-$ ise rasemik bir çift olarak oluşan **4,5-dihidroksi-4-metilpentanoat iyonunu** gösterebiliriz: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})(\text{C})\text{CO}$ ve $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})(\text{C})\text{CO}$. Bu durumda



iii) İndirgenme ile C elde edilir.

Lityum alüminyum hidrür, izole alken grubunu korurken karboksilik asit grubunu birincil alkole indirir.

$[\text{H}]$ bir hidrojen atomuna eşdeğer indirgen miktarını göstermek üzere, denkleştirilmiş organik indirgenme tepkimesi şöyledir:



Böylece,

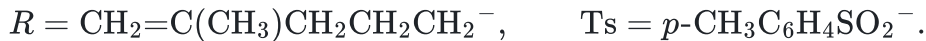


verilen formülle uyumludur.

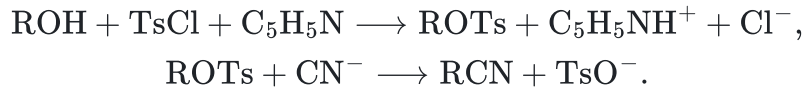
iv) Tosilleme ve siyanürle yer değiştirme sonucunda D elde edilir.

Tosilleme, karbon iskeletini değiştirmeden alkolü iyi bir ayrılan grup içeren bir türeve dönüştürür. Ara ürün **4-metilpent-4-en-1-il 4-metilbenzensülfonat**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCOS}(=\text{O})(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{C})\text{cc1}$, bileşiğidir.

Aşağıdaki denklemler için şu tanımları yapalım:



Denkleştirilmiş dönüşümler şöyledir:



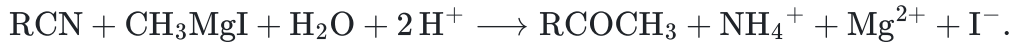
Siyanür, karbon atomu üzerinden, ayrılan grubu taşıyan birincil karbona saldırır. Böylece yapıya **bir karbon atomu daha** eklenir:



v) Metilmagnezyum iyodürle tepkime sonucunda E elde edilir.

Metil grubu nitril karbonuna saldırır. Oluşan imin-magnezyum ara ürününün hidrolizi, nitrilden gelen karbonu bir ketonun karbonil karbonuna dönüştürür.

Asidik sulu ortamda yapılan son işlem için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Buna göre,

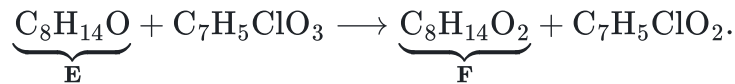


Grignard reaktifinden gelen metil grubu, karbon sayısının yediden sekize çıkmasını açıklar. Keton karbonili, 1700 cm^{-1} yakınındaki IR soğurmasını açıklar.

vi) Epoksitletme ile F; asit katalizli halkalaşma ile G elde edilir.

3-Kloroperoksibenzoik asit, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$, alkene bir oksijen atomu aktarır ve **3-klorobenzoik aside**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$, dönüşür.

Denkleştirilmiş moleküler denklem şöyledir:



F'yi çizmek için **E**'nin uç çift bağı bir oksiran halkasıyla değiştirin: oksijen, 6 ve 7 numaralı karbonları birbirine bağlayarak üç üyeli bir halka oluşturur. 6 numaralı karbon bir metil grubu ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ zinciri taşır; 7 numaralı karbon ise CH_2 'dir.

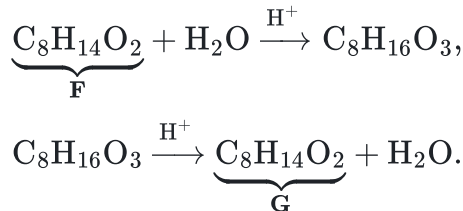
Alkenin her iki yüzüne de saldırı gerçekleşmesi, **F**'nin iki enantiyomerini eşit miktarlarda oluşturur.

Sonraki asit katalizli dönüşüm, epoksidin hidratasyonu ve ardından molekül içi ketal oluşumu biçiminde gösterilerek anlaşılabilir. Hidratasyon sonucunda **6,7-dihidroksi-6-metilheptan-2-on** elde edilir:



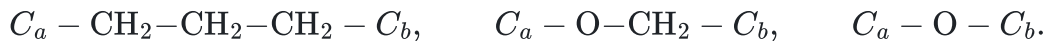
bu bileşiğin iki enantiyomerik SMILES gösterimi $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}[\text{C@}](\text{C})(\text{O})\text{CO}$ ve $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}[\text{C@@}](\text{C})(\text{O})\text{CO}$ şeklindedir.

Denkleştirilmiş basamaklar şöyledir:



Ketal oluşumu basamağında, iki hidroksil oksijeni, su kaybıyla birlikte başlangıçtaki karbonil karbonuna bağlanır. Dolayısıyla net $\text{F} \rightarrow \text{G}$ dönüşümünde molekül formülü değişmeden kalır.

G'nin kesin bir çizimi için başlangıçtaki karbonil karbonunu C_a , metil sübstitüenti taşıyan epoksit karbonunu ise C_b olarak adlandırın. Her biri bir metil grubu taşır. Bunları üç köprüyle birbirine bağlayın:



Bu köprüler, uç karbonlar arasında sırasıyla üç, iki ve bir atom içererek bisiklo[3.2.1]oktan iskeletini oluşturur. Heteroatomlar dikkate alınarak numaralandırıldığında ürün **1,5-dimetil-6,8-dioksabisiklo[3.2.1]oktan**, yani frontalindir.

Son olarak,

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 14}{2} = 2.$$

G'deki iki doymamışlık derecesinin her ikisi de halkalardan kaynaklanır. Belirtilen akiral sentez, rasemik (1*S*, 5*R*)/(1*R*, 5*S*)-frontalin verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: 1-metilsiklopentenin asimetrik hidroborasyonu

1-metilsiklopenten, kiral ve optikçe aktif bir hidroborasyon reaktifi (R_2^*BH) ile tepkimeye sokulup ardından yükseltgen işleme tabi tutulduğunda, polarize ışığın düzlemini döndüren bir alkol karışımı verir.

Sorular:

5.1 Alkollerin yapılarını yazınız.

5.2 Kiral merkezlerin konfigürasyonlarını (*R*, *S*) belirleyiniz.

5.3 Elde edilen alkol karışımının neden optik aktivite gösterdiğini bir cümleyle açıklayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1 trans-2-metilsiklopentan-1-ol** bileşiğinin iki enantiyomeri: (1*R*, 2*R*)-2-metilsiklopentan-1-ol, $O[C@H]1[C@H](C)CCC1$, ve (1*S*, 2*S*)-2-metilsiklopentan-1-ol, $O[C@@H]1[C@@H](C)CCC1$.
- 5.2** Hidroksil grubunu taşıyan karbon C1, metil grubunu taşıyan karbon C2 olarak numaralandırıldığında, konfigürasyonlar (1*R*, 2*R*) ve (1*S*, 2*S*) olur.
- 5.3** Kiral hidroborasyon reaktifi, alkenin enantiyotopik yüzlerinden birine tercihli olarak saldırarak iki enantiyomerin eşit olmayan miktarlarda oluşmasını sağlar; bu nedenle bunların zıt yönlü optik döndürmeleri birbirini götürmez.

Çözüm

5.1

Başlangıç alkeni **1-metilsiklopenten**, $CC1=CCCC1$, bileşiğidir.

Hidroborasyon, anti-Markovnikov bölgesel seçiciliğine uyar: bor, daha az sübstitüe olmuş alken karbonuna bağlanırken hidrojen, metil grubunu taşıyan karbona bağlanır. Hidrojen ve bor, çift bağın aynı yüzünden **syn** olarak katılır.

Yükseltgen işlem, karbon–bor bağını **karbondaki uzaysal konfigürasyon korunarak** bir karbon–oksijen bağına dönüştürür. Bu nedenle, oluşan hidroksil grubu ile komşu karbona yeni bağlanan hidrojen, halkanın aynı yüzünde yer alır. Metil grubu karşı yüzde yer aldığından, hidroksil ve metil grupları birbirine göre **trans** konumundadır.

İki yüzden gerçekleşen katılma, Cevap 5.1'de verilen iki enantiyomeri oluşturur.

Yapılarını tam olarak göstermek için, hidroksil grubunu taşıyan C1 üstte olacak şekilde bir beşgen çiziniz ve halkadaki diğer karbonları saat yönünde numaralandırarak metil grubunu C2'ye yerleştiriniz:

- Yapılardan birinde C1–OH bağına gözlemciye doğru yönelen dolu bir kama, C2–CH₃ bağına ise gözlemciden uzağa yönelen taralı bir kama olarak çiziniz.
- Diğer yapıda her iki kamanın yönünü tersine çeviriniz.

Bu çizimler konfigürasyonu belirtir; siklopentan halkasının gerçekte düzlemsel olduğu anlamına gelmez.

5.2

CIP öncelikleri şöyledir:

Stereomerkez	Öncelik 1	Öncelik 2	Öncelik 3	Öncelik 4
C1	Hidroksil oksijeni	C2 üzerinden ilerleyen halka yolu	C5 üzerinden ilerleyen halka yolu	Hidrojen
C2	C1 üzerinden ilerleyen halka yolu	C3 üzerinden ilerleyen halka yolu	Metil karbonu	Hidrojen

C1'de, doğrudan bağlı iki halka karbonu, kendilerine bağlı bir sonraki atomlar karşılaştırılarak ayırt edilir: C2'ye (C, C, H) bağlıyken C5'e (C, H, H) bağlıdır. Dolayısıyla C2 üzerinden ilerleyen yol daha yüksek önceliğe sahiptir.

C2'de karşılık gelen karşılaştırmalar şöyledir:

$$(O, C, H) > (C, H, H) > (H, H, H),$$

böylece C1 üzerinden ilerleyen yol > C3 üzerinden ilerleyen yol > metil sıralaması elde edilir.

Bu öncelikler belirtilen çizimlere uygulandığında, hidroksilin gözlemciye doğru, metilin ise gözlemciden uzağa yöneldiği yapı (1*R*, 2*R*) konfigürasyonundadır; her iki kamanın yönünün tersine çevrilmesi (1*S*, 2*S*) konfigürasyonunu verir.

Reaktifin ayrıntılı yapısı ve mutlak konfigürasyonu belirtilmediğinden, ne baskın enantiyomer ne de optik döndürmenin işareti belirlenebilir.

5.3

Kiral reaktif, alkenin iki enantiyotopik yüzüne saldırının farklı enerjilere sahip diastereomerik geçiş durumları üzerinden ilerlemesini sağlayarak iki alkol enantiyomerinin eşit olmayan miktarlarda oluşmasına yol açar; bu nedenle bunların optik döndürmeleri birbirini götürmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.