

IChO 2002

Teorik sorular ve çözümler · Groningen, Hollanda · 10 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2002/

Soru 1: Yaşamınızda Oksijen

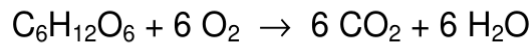
Tema 1 - Yaşamın Kimyası

Yaşam, kimyasal süreçlerle sürer. Yaşamsal süreçlerin anlaşılması ve izlenmesi kimyada büyük ilgi görmektedir.

SORU 1

YAŞAMINIZDA OKSİJEN

Oksijen hepimiz için yaşamsal öneme sahiptir. Oksijen vücuda akciğerler yoluyla girer ve kan tarafından vücudumuzdaki dokulara taşınır. Burada şekerlerin yükseltgenmesi yoluyla enerji sağlayabilir:

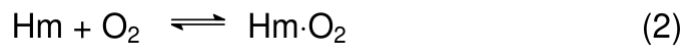


Bu tepkime, mol oksijen başına 400 kJ enerji açığa çıkarır. Kanın O_2 alımı, hemoglobin (Hb) proteinindeki dört hem (Hm) grubunda gerçekleşir.

Serbest Hm, bir porphyrin²⁻ ligandının dört N atomuna bağlı bir Fe^{2+} iyonundan oluşur. Oksijen, Fe^{2+} iyonunun koordinasyon yerine bağlanarak bir $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$ kompleksi oluşturabilir. Karbon monoksit de benzer şekilde kompleksleşerek bir $\text{Hm} \cdot \text{CO}$ kompleksi oluşturabilir. CO, Hm'ye O_2 'den daha kuvvetli bağlandığı için zehirlidir. Şu tepkimenin K_1 denge sabiti:

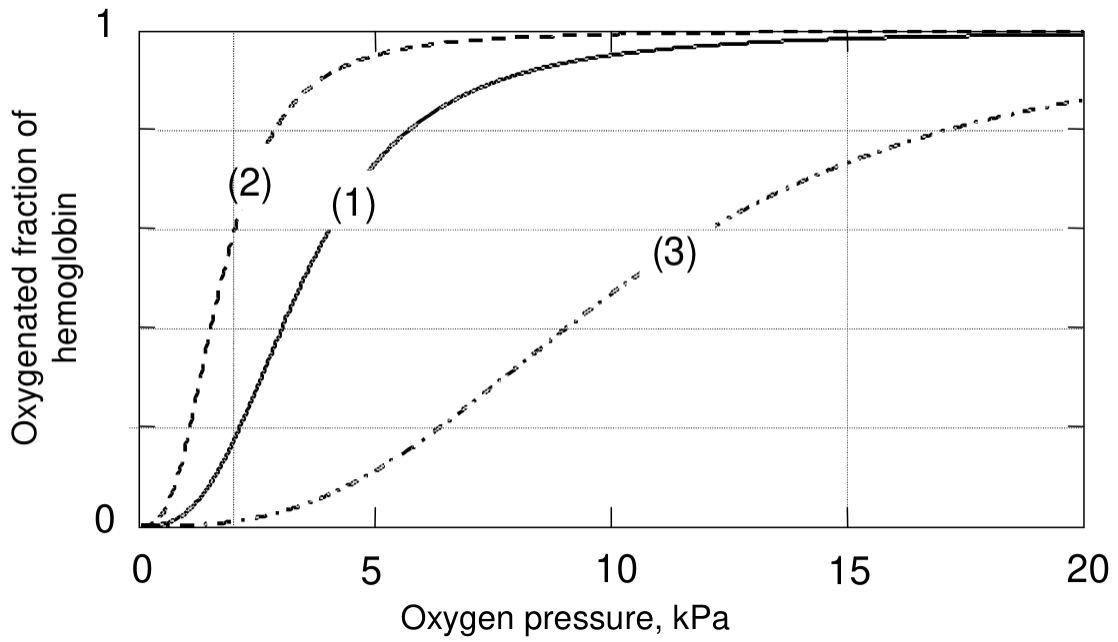


aşağıdaki tepkimenin K_2 denge sabitinden 10 000 kat büyüktür:



Her Hb molekülü dört O_2 molekülü alabilir. O_2 ile temas hâlindeki kan, Şekil 1'de (eğri 1) gösterildiği gibi oksijen basıncına bağlı olarak bu miktarın bir kesrini soğurur. İki farklı işlev bozukluğu olan Hb türünü içeren kan için (2) ve (3) eğrileri de gösterilmiştir. Bunlar, belirli kalıtsal hastalıkları olan hastalarda görülür.

İlgili veriler: Akciğerlerdeki O_2 basıncı 15 kPa, kaslardaki ise 2 kPa'dır. Kalp ve akciğerlerden geçen kanın en yüksek hacimsel debisi $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ değerindedir. Kandaki alyuvarlar kan hacminin %40'ını kaplar; hücrelerin içindeki Hb derişimi 340 kg m^{-3} değerindedir; Hb'nin molar kütlesi 64 kg mol^{-1} değerindedir. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.



Şekil 1

1.1 Bir tepkimenin K değeri ile standart Gibbs enerjisi ΔG^0 arasındaki bağıntıyı kullanarak (1) ve (2) hem tepkimelerinin ΔG^0 değerleri arasındaki farkı hesaplayınız.

1.2 Üç farklı Hb türü için, bir mol Hb akciğerlerden kaslara gidip tekrar geri döndüğünde kas dokusuna kaç mol O_2 bırakıldığını Şekil 1'den (2 anlamlı rakamla) tahmin ediniz.

1.3 S biçimindeki özel alım eğrisi 1, Hb'nin ince yapısal özelliklerinin sonucudur. Eğri 2'de gösterilen işlev bozukluğu olan Hb en uygun durumda değildir, çünkü:

- ☐ O_2 ile bağlanma çok zayıftır.
- ☐ O_2 ile bağlanma çok kuvvetlidir.
- ☐ En yüksek oksijen kapasitesi çok düşüktür.
- ☐ İşlev bozukluğuna karbon monoksit zehirlenmesi neden olmaktadır.

1.4 Normal Hb (1) içeren kanın dokuya ne kadar oksijen (mol s^{-1} cinsinden) bırakabileceğini hesaplayınız.

1.5 Vücudun üretebileceği en yüksek gücü (oksijen aktarımıyla sınırlı olduğunu varsayarak) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** $\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Karbon monoksit bağlanmasının standart Gibbs enerjisi 22.8 kJ mol^{-1} daha düşüktür.
- **1.2:** Sırasıyla **(1), (2) ve (3)** eğrileri için mol Hb başına yaklaşık **3.2, 1.6, 2.9 mol** O_2 .
- **1.3:** İkinci kutucuğu seçiniz: " **O_2 ile bağlanma çok kuvvetlidir.**"
- **1.4:** $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} O_2$.

• 1.5: $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$.

Çözüm

Bağlanma karşılaştırmasında yer alan küçük moleküller, moleküler oksijen (dioksijen), O_2 , SMILES $\text{o}=\text{o}$, ve karbon monoksit, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O+}]$, molekülleridir. Hm, soruda tanımlanan hem bağlanma yerini belirtir; ayrıntılı yapısı bu hesaplamalar için gerekli değildir.

1.1

Şu bağlanma dengeleri için:



ve



standart Gibbs enerjisi, denge sabitiyle şu bağıntı üzerinden ilişkilidir:

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

(1) ve (2) tepkimelerinin değerleri birbirinden çıkarıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Negatif işaret, karbon monoksit bağlanmasının standart Gibbs enerjisi açısından daha elverişli olduğunu gösterir.

1.2

$f(p)$, Şekil 1'de gösterilen oksijenlenmiş kesir olsun. Her Hb molekülü dört oksijen molekülü bağlayabildiğinden, bir mol Hb, $4f(p)$ mol O_2 taşır.

Dolayısıyla, bir tam dolaşım sırasında kaslarda serbest bırakılan miktar şöyledir:

$$n_{\text{released}} = 4 [f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \quad \text{mol Hb başına mol } \text{O}_2.$$

Grafikten okunan yaklaşık değerler şunları verir:

Hb eğrisi	Akciğerlerdeki kesir, $f(15)$	Kaslardaki kesir, $f(2)$	Mol Hb başına bırakılan oksijen
(1), normal	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2), işlev bozukluğu olan	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$
(3), işlev bozukluğu olan	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

Akciğerlere dönüş, bir sonraki dolaşım için oksijen yükünün yeniden kazanılmasını sağlar.

1.3

Eğri (2), normal Hb'ye göre daha düşük oksijen basıncında yüksek oksijenlenmeye ulaşır; bu, oksijenin daha kuvvetli bağlandığını gösterir. Kaslardaki 2 kPa oksijen basıncında yaklaşık 60% oranında oksijenlenmiş durumda kalır; bu nedenle oksijeninin büyük bölümü dokuya verilmek yerine bağlı kalır.

Bu nedenle şu seçeneği işaretleyiniz:

☒ O₂ ile bağlanma çok kuvvetlidir.

Akciğerlerdeki oksijenlenmesi neredeyse tamdır; işlev bozukluğu oksijenin serbest bırakılmasıyla ilgilidir.

1.4

Soruda verilen Hb derişimi, kan hacminin 40%'ını kaplayan alyuvarlar için geçerlidir. Dolayısıyla tam kandaki Hb derişimi şöyledir:

$$c_{\text{Hb}} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

En yüksek kan debisinde Hb'nin molar debisi şöyledir:

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{Hb}} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

Normal Hb, mol Hb başına yaklaşık 3.2 mol oksijen verir; dolayısıyla

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{O}_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.5

Açığa çıkan enerji, tüketilen mol oksijen başına 400 kJ değerindedir. Oksijen aktarım hızının yuvarlanmamış ara değeri kullanıldığında,

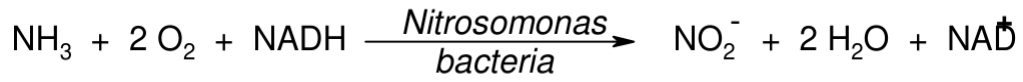
$$\begin{aligned}P_{\text{max}} &= \dot{n}_{\text{O}_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\ &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.\end{aligned}$$

Bu, belirtilen oksijen aktarımı sınırlaması altında kimyasal enerjinin açığa çıkabileceği en yüksek hızdır.

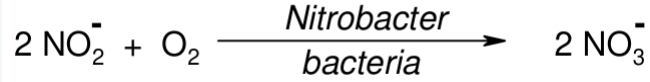
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Doğada Azot Döngüsü

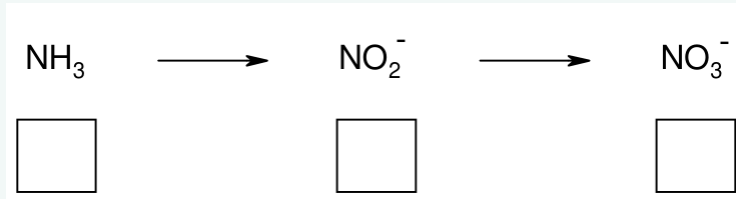
Amonyak, 1 ppm'i aşan düzeylerde deniz hayvanları için toksik bir maddedir. Nitrifikasyon bakterileri, NH₃'ün önce nitrite, ardından azotun topraktaki depolanma biçimi olan nitrata dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar.



NADH, nikotinamid dinükleotit (NAD) koenziminin biyokimyasal indirgen maddesidir; NAD^+ ise NAD koenziminin yükseltgenmiş biçimidir.



2.1 Aşağıdaki dizide N'nin yükseltgenme basamaklarını belirtiniz: (Bileşiklerin altındaki kutuları kullanınız)



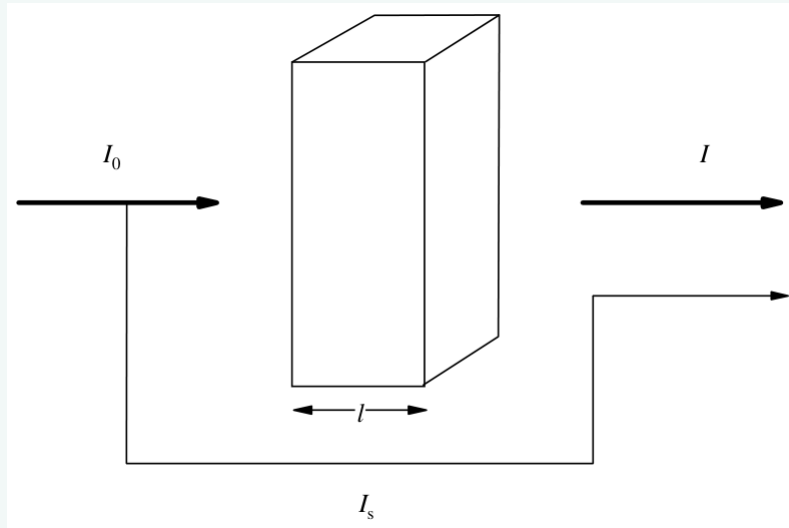
Nitritin spektrofotometrik analizi, bir indikatörle verdiği tepkimeye dayanır. Bu tepkimede elde edilen renkli ürünün absorpsansı $\lambda = 543 \text{ nm}$ dalga boyunda maksimumdur. Nicel analizler için, bir dizi standart çözeltinin maksimum absorpsans dalga boyu olan $\lambda = 543 \text{ nm}$ 'deki absorpsanslarının nitrit derişimine karşı grafiğe geçirildiği bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

2.2 Ölçümler maksimum absorpsansın görüldüğü dalga boyunda yapılır, çünkü:

- ☐ Safsızlıkların girişimi yoktur.
- ☐ Kaçak ışığın katkısı yoktur.
- ☐ Ölçüm doğruluğu en uygun düzeydedir.
- ☐ Bu ifadelerin hiçbiri doğru değildir.

Doğru cevabı işaretleyiniz.

Soğurma, tek ışınlı bir spektrofotometreyle ölçülür. Ancak ışığın % 5'i, kaçak ışık olarak adlandırılan I_s , doğrudan dedektöre ulaşır (bkz. Şekil 2).



Şekil 2

2.3 $\varepsilon = 6\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $l = 1\text{ cm}$ ve $c = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$ olduğunda spektrofotometrenin gösterdiği absorbans A değerini hesaplayınız.

Suda nitrit tayini için aşağıdaki veriler ölçülmüştür.

Tablo 1

nitrit azotu derişimi (ppm)	543 nm'deki absorbans (1.000 cm'lik küvet)
kör	0.003 (çözücüdeki safsızlıklardan kaynaklanır)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 Yukarıda verilen verilerden, çözücü safsızlıkları için düzeltilmiş değerleri kullanarak $A = mc + b$ kalibrasyon eğrisinin eğimini m ve düşey eksen kesim noktasını b belirleyiniz (hesaplamayı gösteriniz).

Bir su numunesinin iki tekrarlı analizinin sonuçları aşağıda verilmiştir. Ölçümler 543 nm dalga boyunda ve 2.000 cm'lik bir küvette yapılmıştır.

Tablo 2

su numunesi	absorbans
analiz 1	0.562
analiz 2	0.554

Nitrit azotu derişiminin (ppm cinsinden c) hesaplanması için, 1.000 cm'lik bir küvette yapılan ölçümler kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle elde edilen

$$\text{düzeltilmiş absorbans} = 0.1769c + 0.0015 \quad (\text{a})$$

denklemini uygulanabilir.

2.5 Ortalama nitrit azotu derişimini ppm ve $\mu\text{g cm}^{-3}$ cinsinden hesaplayınız.

İpucu: Kör değerini 2.4 numaralı sorudan alınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Amonyak, NH_3 , SMILES N: **-3**; nitrit iyonu, NO_2^- , SMILES O=N[O-]: **+3**; nitrat iyonu, NO_3^- , SMILES [O-][N+](=O)[O-]: **+5**.
- 2.2:** Üçüncü ifadeyi seçiniz: "Ölçüm doğruluğu en uygun düzeydedir."
- 2.3:** $A = 0.540$.
- 2.4:** $m = 0.176\text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$.

- **2.5:** Azot cinsinden ifade edildiğinde ve çözücü körü optik yol uzunluğuyla ölçeklendirildiğinde $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$. Kör değerine ilişkin alternatif yorum, 2.000 cm optik yol uzunluğundaki her okumadan 0.003 değerinin değiştirilmeden çıkarılmasıyla, her iki birimde de **1.56** sonucunu verir.

Çözüm

2.1

Yükseltgenme basamaklarının toplamı, toplam yüke eşittir. Bu türlerde hidrojenin yükseltgenme basamağı +1, oksijeninki ise -2'dir. Azotun yükseltgenme basamağını x ile gösterirsek:

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 : \quad x + 3(+1) &= 0 & \implies x = -3, \\ \text{NO}_2^- : \quad x + 2(-2) &= -1 & \implies x = +3, \\ \text{NO}_3^- : \quad x + 3(-2) &= -1 & \implies x = +5.\end{aligned}$$

Sol, orta ve sağ kutulara sırasıyla **-3, +3 ve +5** yazınız.

Yukarıda verilen iyonik SMILES gösterimleri, ayrı ayrı rezonans yapılarını temsil eder; gerçek azot-oksijen bağlanması delokalizedir.

2.2

Beer-Lambert yasası şöyledir:

$$A = \epsilon lc.$$

Soğurma maksimumunda ϵ en büyük değerini alır; dolayısıyla derişime duyarlılık da,

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \epsilon l,$$

en büyük değerindedir. Belirli bir küçük absorbans belirsizliği için bu durum, hesaplanan derişimdeki belirsizliği azaltır.

Ayrıca, düzgün bir soğurma maksimumunda,

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0,$$

olduğundan, dalga boyu ayarındaki küçük hataların absorbans üzerindeki etkisi daha azdır. Bu gerekçeler **üçüncü ifadeyi** destekler. Maksimumda ölçüm yapmak, safsızlıkların soğurmasını veya kaçak ışığı ortadan kaldırmaz.

2.3

Çözültiden geçen ışığın absorbansı şöyledir:

$$A_{\text{true}} = \epsilon lc = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

Dolayısıyla geçirgenliği şöyledir:

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

Dallanma şemasında gösterildiği gibi, gelen ışığın 5%'i kuvetten geçmeden ilerlerken 95%'i kuvetten geçer. Dedektöre ulaşan toplam ışık kesri şöyledir:

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

Böylece,

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

Kaçak ışık, dedektörün algıladığı ışık şiddetini artırır ve bunun sonucunda gösterilen absorbansı düşürür.

2.4

Her bir standarttan çözücü körünü çıkarınız:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

Düzeltilmiş iki standart noktasından geçen doğrunun eğimi şöyledir:

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

Düşey eksen kesim noktası şöyledir:

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

Dolayısıyla,

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

ve kalibrasyon doğrusu şöyledir:

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.003.$$

Absorbans ve b boyutsuzdur. Çözücü körünün çıkarılması, ölçülen iki standart noktasından geçen doğrunun düşey eksen kesim noktasının sıfır olmasını zorunlu kılmaz.

2.5

Verilen en küçük kareler kalibrasyonunu kullanınız:

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

Numune okumaları 2.000 cm'lik bir küvette elde edilmiştir; oysa hem bu kalibrasyon hem de tabloda verilen çözücü körü 1.000 cm'lik küvette aittir.

Beer-Lambert yasasına göre, çözücü safsızlıklarının absorbansı optik yol uzunluğuyla orantılıdır. Dolayısıyla 2.000 cm'lik küvetteki kör değeri şöyledir:

$$A_{\text{blank, 2 cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

Bu kör değerini çıkarıp ardından ikiye bölmek, okumaları önce ikiye bölüp sonra 0.003 çıkarmaya eşdeğerdir:

$$A_{1,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$

$$A_{2,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

Dolayısıyla,

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$

$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

Ortalama şöyledir:

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

Seyreltik sulu çözelti için $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$ alınırsa,

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Sonuç olarak,

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Her iki sonuç da **nitrit azotu derişimidir**; bu nedenle nitrit iyonunun toplam kütlesine dönüştürme yapılması gerekmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: İnülin, Yeni Bir Yenilenebilir Ham Madde

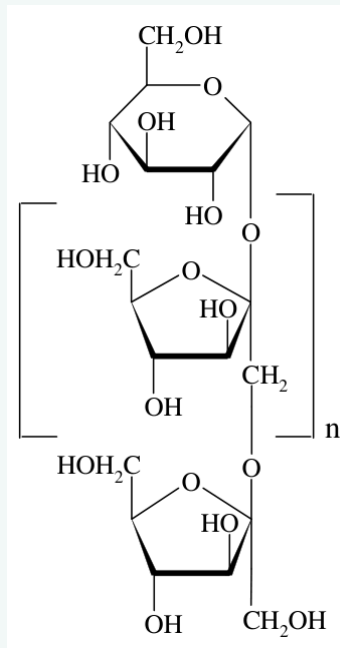
Tema II - Endüstriyel Açidan Önemli Kimya

Günlük yaşamımızda endüstriyel ölçekte üretilen birçok ürün kullanırız. Bu işin temelinde, üretimin dayandığı kimyaya hâkim olmak yatar.

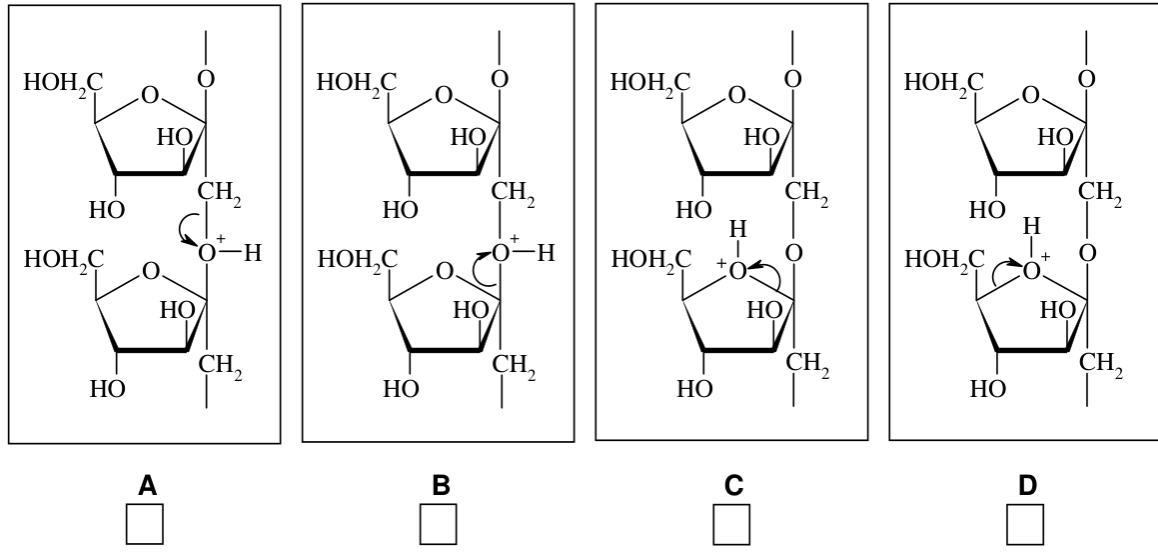
SORU 3

İnülin, Yeni Bir Yenilenebilir Ham Madde

Belçika ve Hollanda'da hindiba köklerinden üretilen inülin, bağırsak florası üzerindeki yararlı etkisi nedeniyle gıda katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca sakkarozdan 1.9 kat daha tatlı olan fruktozun kaynağı olarak ve sakızlarda kullanılan mannitolün üretiminde kullanılır. İnülin, bir ucunda glikoz birimi bulunan, fruktoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir; Haworth izdüşüm formülü solda gösterilmiştir. Bu soruda inülin 10 fruktoz birimi içermektedir ($n = 9$).



3.1 İnülin, H^+ katalizli koşullarda hidroliz edilebilir. Aşağıdaki dört seçenektan (**A, B, C ve D**) hangi C-O bağı kopmasının gerçekleşme olasılığının en yüksek olduğunu belirtiniz.



En verimli hidroliz için doğru bağ kopma mekanizmasını işaretleyiniz.

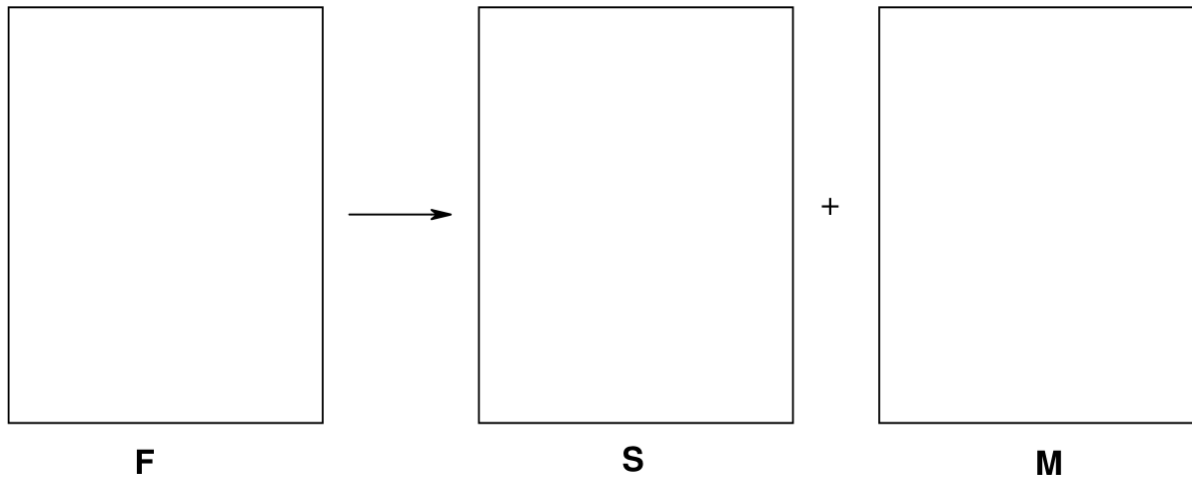
İzotopla işaretlenmiş su ile hidroliz, döteryumu (^2H) ve oksijenin ^{17}O izotopunu "görebilen" modern NMR teknikleri kullanılarak hidroliz mekanizması hakkında bilgi sağlayabilir.

3.2 Bu amaç için hangi işaretlenmiş suyun en uygun olduğunu belirtiniz. Doğru cevabı işaretleyiniz.

- ☐ $^2\text{H}_2\text{O}$
- ☐ $\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ $^2\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ Hiçbiri.

Katalitik hidrojenleme sonucunda glikoz sorbitol (**S**) verirken fruktoz (**F**), mannitol (**M**) ve sorbitol (**S**) verir.

3.3 Fruktoz (**F**), sorbitol (**S**) ve mannitolün (**M**) Fischer izdüşümlerini çiziniz.



2.00 kg su içindeki 1.00 mol inülin, katalizörler eklenerek $95\ ^\circ\text{C}$ 'de tek basamaklı bir işlemle hidrolize ve hidrojenlemeye tabi tutulur. Fruktozun mannitol / sorbitole hidrojenlenmesinin seçiciliği 7 / 3'tür.

3.4 Kaç mol mannitol ve sorbitol elde edilir?

M:**S:**

Tepkimeler tamamlandıktan sonra katalizörler uzaklaştırılır ve tepkime karışımı 25 °C'ye soğutulur. **M**'nin 25 °C'de sudaki çözünürlüğü 0.40 mol kg⁻¹'dir ve **S**'nin çözünürlüğü çökelmeyecek kadar yüksektir.

3.5 Kaç mol **M**'nin çökeleceğini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** **B** — protonlanmış glikozidik bağın fruktozun anomerik karbonu C2'de kopması.
- **3.2:** H₂¹⁷O, oksijen-17 ile işaretlenmiş su, [17OH₂].
- **3.3:** İstenen yapılar şunlardır:
- **F:** D-fruktoz, OCC(=O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.
- **S:** Sorbitol (D-glusitol), OC [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.
- **M:** D-mannitol, OC [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.

Bunların Fischer izdüşümleri aşağıda 3.3 kısmında belirtilmiştir. - **3.4:**

$n(M) = 7.00 \text{ mol}$, $n(S) = 4.00 \text{ mol}$. - **3.5:** 6.27 mol mannitol çökler.

Çözüm

3.1 — Asit katalizli bağ kopması

Fruktoz kalıntıları, bir kalıntının anomerik C2 atomu ile başka bir kalıntının C1 atomuna bağlı oksijen arasındaki glikozidik bağlarla birbirine bağlanır.

B'de köprü oksijeni protonlanır ve bu oksijen ile anomerik C2 arasındaki bağ kopar. Eğri ok, bağ elektron çiftinin protonlanmış oksijene geçtiğini gösterir. Bunun sonucunda ayrılan parçada bir alkol ve fruktoz kalıntısında bir **oksokarbenyum merkezi** oluşur. Pozitif yük, komşu halka oksijeninin elektron vermesiyle kararlı hâle gelir.

Ardından su, O, anomerik karbona saldırır. Sonraki deprotonlanma, anomerik hidroksil grubunu oluşturur ve H⁺, [H⁺] ile gösterilen asit katalizörünü yeniden meydana getirir.

Diğer seçenekler bu tercihin nedenini açıklar:

- **A**, C1'de kararlaştırılmamış bir birincil karbokatyon oluşturur.
- **C**, iki kalıntı arasındaki bağlantıyı doğrudan koparmadan fruktofuranos halkasını açar.
- **D**, B'de elde edilen elverişli oksokarbenyum kararlaştırılması olmaksızın, halkayı anomerik olmayan bir karbondan açar.

Dolayısıyla **B**, elverişli anomerik yol üzerinden polimer zincirini doğrudan koparır.

3.2 — İzotopla işaretlenmiş suyun seçimi

Oksijen-17 ile işaretlenmiş suyu, $H_2^{17}O$, $[17OH_2]$, seçiniz.

B mekanizmasında, saldıran suyun oksijeni fruktozun C2 atomunda yeni oluşan hidroksil grubunun oksijeni olur. Başlangıçtaki köprü oksijeni diğer parçanın C1 atomuna bağlı kalır. Bu nedenle oksijen izotopunun konumu, hidroliz sırasında suyun nereye katıldığını gösterir.

Döteryumlu su, ^2H_2O , $[2H]O[2H]$, daha az bilgi sağlar; çünkü hidroksil hidrojenleri çözücüyle kolayca değiş tokuş olur. Bu nedenle döteryum, glikozidik bağın kopmasından bağımsız olarak birçok hidroksil grubunda görülür.

Çift işaretli su, $^2H_2^{17}O$, $[2H][17O][2H]$, yararlı olan oksijen işaretini sağlar; ancak döteryum işaretleri gerekli herhangi bir ek konum bilgisi vermez. Bu nedenle en iyi seçenek yalnızca oksijenin işaretlenmiş olmasıdır.

3.3 — Fischer izdüşümleri ve hidrojenleme

Her iki ucunda CH_2OH bulunan ve **en üstte C1'den en alta C6'ya doğru** numaralandırılmış, düşey bir altı karbonlu zincir kullanınız. İstenen düzenlemeler şunlardır:

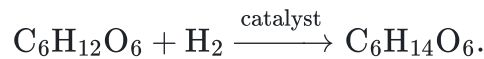
Karbon	D-fruktoz, F	Sorbitol, S	Mannitol, M
C2	Karbonil, $C=O$	OH sağda	OH solda
C3	OH solda	OH solda	OH solda
C4	OH sağda	OH sağda	OH sağda
C5	OH sağda	OH sağda	OH sağda

Her stereojenik karbondaki hidrojen, OH'nin karşısındaki yatay konumda yer alır. Fruktoz izdüşümünde karbonil oksijenini C2'nin sağına çift bağla çiziniz. Fischer izdüşümlerinde her zamanki gibi, yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Stereokimyasal SMILES gösterimleri Cevaplar bölümünde verilmiştir.

Fruktozun hidrojenlenmesi, C2'deki keton grubunu indirger ve yeni bir stereojenik merkez oluşturur. C2'deki iki olası konfigürasyon sorbitol ve mannitolü verirken C3, C4 ve C5'teki konfigürasyonlar değişmeden kalır.

Karşılaştırma için, D-glikozun açık zincirli SMILES gösterimi $O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$ şeklindedir. C1'deki aldehit grubunun CH_2OH 'ye indirgenmesi, yeni bir stereojenik merkez oluşturmadan sorbitol verir.

Moleküler hidrojen H_2 , $[H][H]$ şeklindedir. Her bir hidrojenleme — glikozdan sorbitole, fruktozdan sorbitole veya fruktozdan mannitole — aşağıdaki denkleştirilmiş stokiometriye sahiptir:



Dolayısıyla bir mol fruktoz, toplam bir mol heksitol ürünü verir.

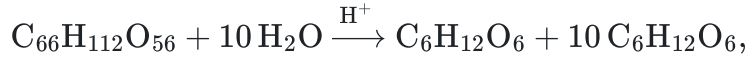
3.4 — Mannitol ve sorbitol miktarları

Her inülin molekülü bir glikoz kalıntısı ve on fruktoz kalıntısı içerir: **10 glikozidik bağla birbirine bağlanmış 11 monosakkarit kalıntısı.**

Molekül formülü, on bir monosakkaritin kondenzasyonundan elde edilir:

$$11(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 10(\text{H}_2\text{O}) = \text{C}_{66}\text{H}_{112}\text{O}_{56}.$$

Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



Burada ilk ürün terimi glikoz, ikincisi ise fruktozdur. Dolayısıyla 1.00 mol inülinen şu miktarlar elde edilir:

$$n(\text{glikoz}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{fruktoz}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Fruktozun hidrojenlenmesinin seçiciliği şöyledir:

$$\text{M} : \text{S} = 7 : 3.$$

Buna göre

$$n(\text{M}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

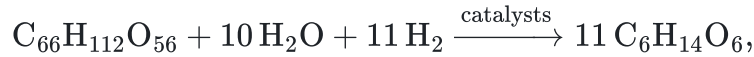
ve fruktozdan elde edilen sorbitol miktarı şöyledir:

$$n(\text{S; fruktozdan}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

Glikozdan ayrıca 1.00 mol sorbitol elde edilir:

$$n(\text{S}) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

Hidroliz ve hidrojenlemenin birleşik denklemi şöyledir:



Burada on bir mol ürün, yedi mol mannitol ve dört mol sorbitol olarak dağılır.

3.5 — Mannitolün çökmesi

Hidroliz, her bir mol inülin başına on mol su tüketir:

$$n(\text{tüketilen su}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, kalan suyun kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} m(\text{su}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Hidrojenleme bu su dengesini değiştirmez.

25 °C'de çözünmüş hâlde kalan mannitol miktarı şöyledir:

$$n(\text{M; çözünmüş}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

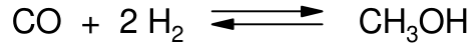
Son çıkarma işlemine kadar bu basamaklar korunduğunda,

$$\begin{aligned} n(\text{M; çökelmiş}) &= 7.00 - 0.728 \\ &= 6.272 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

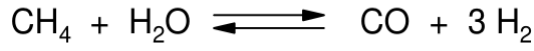
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Metanol Üretimi

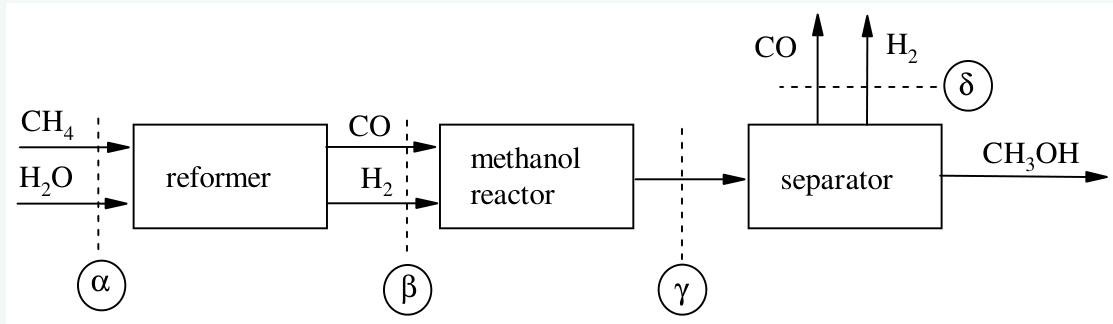
Metanol (CH_3OH), benzin katkı maddelerinin ve yaygın olarak kullanılan birçok plastiğin üretiminde kullanılan bir kimyasaldır. Metanol üreten bir fabrikada şu tepkime esas alınmaktadır:



Hidrojen ve CO şu tepkimeyle elde edilir:



Fabrikanın üç ünitesi, yani hidrojen / karbon monoksit üretimi için kullanılan "reformer", "metanol reaktörü" ve metanolü CO ve H_2 'den ayıran "ayırıcı", Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Dört konum α , β , γ ve δ ile belirtilmiştir.



Şekil 1

γ konumundaki metanol debisi $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$ 'dir. Fabrika, CO'nun 2/3'ü metanole dönüşecek şekilde tasarlanmıştır. δ konumundaki fazla CO ve H_2 , birinci reaktörü ısıtmak için kullanılır. Reformerdeki tepkimenin tamamlandığını varsayınız.

4.1 β konumundaki CO ve H_2 debilerini hesaplayınız.

4.2 γ konumundaki CO ve H_2 debilerini hesaplayınız.

4.3 α konumunda gerekli olan CH_4 ve H_2O debilerini hesaplayınız.

4.4 γ noktasında bütün türler gaz hâlinedir. Aşağıdaki denklemi kullanarak γ konumundaki CO, H_2 ve CH_3OH 'ün kısmi basınçlarını MPa cinsinden hesaplayınız:

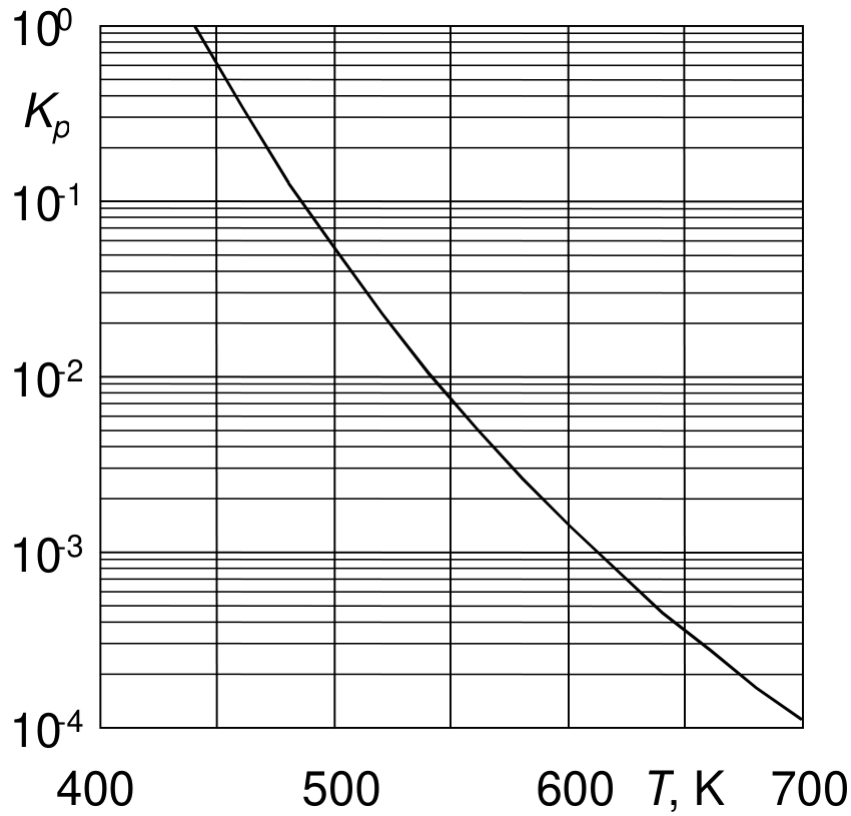
$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

Burada n_i , i bileşiğinin debisi ve p_i kısmi basıncı; n_{tot} , ele alınan konumdaki toplam debi; p ise sistemdeki toplam basınçtır. ($p = 10 \text{ MPa}$)

Metanol reaktörü yeterince büyük olduğunda tepkime dengeye ulaşır. γ noktasındaki kısmi basınçlar şu denkleme uyar:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

Burada p_0 bir sabittir (0.1 MPa) ve K_p , Şekil 2'de gösterildiği gibi sıcaklığın bir fonksiyonudur (düşey ölçek logaritmiktir).



Şekil 2

4.5 K_p 'yi hesaplayınız ve bu dengeye ulaşmak için tepkimenin hangi T sıcaklığında yürütülmesi gerektiğini belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

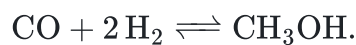
Aşağıda kullanılan molekül adları ve SMILES gösterimleri: karbon monoksit, CO, [C-]#[O+]; hidrojen, H₂, [H][H]; metan, CH₄, c; su, H₂O, o; metanol, CH₃OH, co.

- **4.1:** $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.2:** $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.3:** $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.4:** γ konumunda $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ MPa}$ ve $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ MPa}$.
- **4.5:** $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$, boyutsuz; Şekil 2'den okunan sıcaklık $T \approx 640 \text{ K}$.

Çözüm

4.1 — Metanol reaktörüne giren debiler

Denkleştirilmiş metanol sentezi tepkimesi şöyledir:



Oluşan her bir mol metanol için bir mol karbon monoksit tüketilir. Dolayısıyla, 1000 mol s^{-1} metanol üretimi için 1000 mol s^{-1} karbon monoksit tüketilir. Bu, giren karbon monoksitin $2/3$ 'ünü oluşturduğundan,

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

buradan

$$n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Soruda belirtildiği üzere tamamlandığı kabul edilen, denkleştirilmiş reformlama tepkimesi şöyledir:



Bu tepkimede her bir mol karbon monoksit için üç mol hidrojen üretilir. Dolayısıyla,

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.2 — Metanol reaktöründen çıkan debiler

Metanol oluşumunda tüketilen miktarları çıkarınız:

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = 500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = 2500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Metanol debisi, verilen 1000 mol s^{-1} değeridir.

4.3 — Gerekli metan ve su beslemeleri

Reformlama tepkimesinde, üretilen her bir mol karbon monoksit için birer mol metan ve su tüketilir. Tamamlanan reformlama tepkimesi 1500 mol s^{-1} karbon monoksit sağlamalıdır; dolayısıyla gerekli stokiometrik besleme debileri şöyledir:

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — γ konumundaki kısmi basınçlar

Toplam gaz debisi şöyledir:

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

$p = 10 \text{ MPa}$ basıncında $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$ bağıntısı kullanılarak,

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = 6.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = 2.50 \text{ MPa}.$$

Bu kısmi basınçların toplamı, olması gerektiği gibi 10.00 MPa 'dır.

4.5 — Denge sabiti ve sıcaklık

Kısmi basınçları ve $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ değerini verilen ifadede yerine koyunuz:

$$\begin{aligned}
K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \\
&= \frac{(2.50 \text{ MPa})(0.1 \text{ MPa})^2}{(1.25 \text{ MPa})(6.25 \text{ MPa})^2} \\
&= \boxed{5.12 \times 10^{-4}}.
\end{aligned}$$

Basınç birimleri sadeleştikten K_p boyutsuzdur.

Şekil 2'nin logaritmik düşey ekseninde bu değer, 10^{-3} ile 10^{-4} arasında, şu konumda yer alır:

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

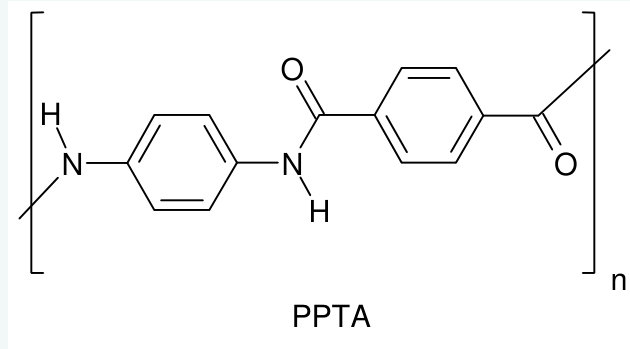
Bu düzeyden yatay olarak eğriye, ardından düşey olarak aşağıya, sıcaklık eksenine ilerlenerek şu değer elde edilir:

$$\boxed{T \approx 640 \text{ K}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Aramidler, Yüksek Performanslı Polimerik Malzemeler

Aromatik poliamidler (aramidler), kompozit malzemelerde, kurşun geçirmez yeleklerde, yüksek kaliteli kayaklarda, koruyucu kasklarda vb. kullanılan, yüksek dayanımlı ve yüksek performanslı polimer liflerdir. PPTA aramidi, Kevlar® (DuPont) ve Twaron® (Teijin) adlarıyla pazarlanır ve diğer yerlerin yanı sıra Hollanda'nın kuzeyinde de üretilir. PPTA zincirleri, tabaka tipi bir yapıya sahip lifler içinde düzenli biçimde istiflenmiştir.

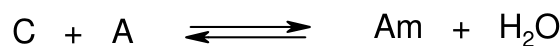


PPTA

5.1 Bu tabakaların yapısını çiziniz (üç zincir yeterlidir).

İki monomerin eşmolar miktarlarının polimerleşmesinde ortalama zincir uzunluğu $\bar{P}_n$, tepkimeye girmiş fonksiyonel grupların oranına eşit olan dönüşüm derecesi p , toplam zincir sayısı N_t ve başlangıçtaki toplam monomer sayısı U_0 olarak gösterilir.

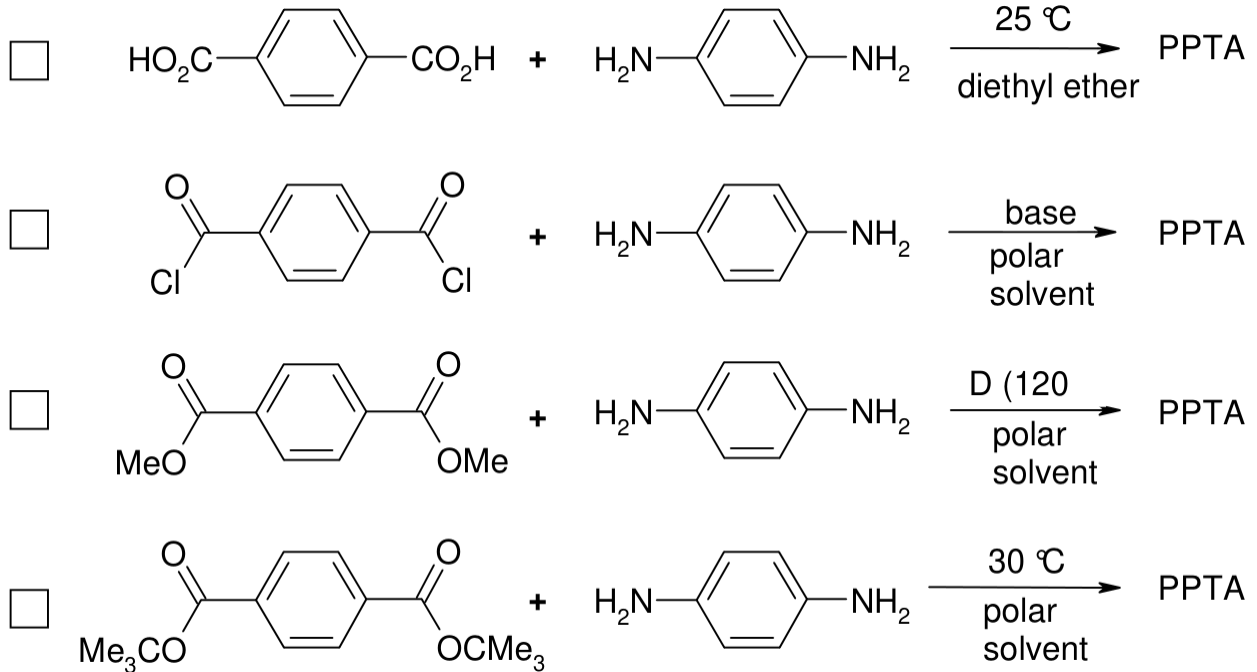
Polimerleşme dengesinin aşağıdaki gibi tam olarak tanımlanabildiğini varsayınız:



Burada C herhangi bir $-\text{CO}_2$ grubunu, A herhangi bir $-\text{NH}_2$ grubunu ve Am herhangi bir amit grubunu temsil eder.

5.2 Ortalama zincir uzunluğunun 500 olması için gereken dönüşüm derecesini hesaplayınız.

5.3 PPTA sentezi için aşağıdaki olasılıklar değerlendirilmektedir. Aşağıdaki tepkimelerden hangileri sonuç verir? Doğru yanıtı veya yanıtları işaretleyiniz.



5.4 Başka bir aramid türü, 4-aminobenzoik asidin (4-aminobenzen-karboksilik asit) ısıtılmasıyla üretilir.

(a) Bu aramidin yapısını veriniz ($n = 4$)

(b) Dengedeki ortalama zincir uzunluğunu hesaplayınız (tepkime kapalı bir kaptaki gerçekleştirilmektedir). Denge sabiti $K = 576$ 'dır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1:** Zincirler arası tekrarlanan $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ hidrojen bağlarıyla bir tabaka oluşturacak şekilde birbirine bağlanmış, uzanmış ve birbirine paralel üç PPTA zinciri. Tekrarlayan parçanın SMILES gösterimi ve çizimin açıklaması aşağıda verilmiştir.
- 5.2:** $p = 0.998 = 99.8\%$.
- 5.3:** İkinci ve üçüncü tepkimeleri işaretleyiniz: tereftaloil klorürün diamine tepkimesi ve dimetil tereftalatın diamine ısıtılarak gerçekleştirilen tepkimesi.
- 5.4(a):** Doğrusal poli(p-benzamid) tetrameri:



burada R , para-fenilendir. Açık SMILES gösterimi aşağıda verilmiştir.

- **5.4(b):** Zincir başına $\overline{P}_n = 25$ monomer kalıntısı; denge dönüşümü $p = 0.960$ 'tır.

Çözüm

5.1 — Hidrojen bağlarıyla bağlanmış tabakalar

PPTA, **poli(p-fenilen tereftalamit)** tir. Tekrarlayan parçasının SMILES gösterimi şöyledir:

[*]Nc1ccc(NC(=O)c2ccc(C(=O)[*])cc2)cc1.

İki [*] atomu, komşu tekrarlayan birimlere doğru devamlılığı gösterir; bu gösterim kovalent bağlanma düzenini tanımlar.

İstenen tabakayı çizmek için:

1. Zincir eksenleri birbirine paralel ve amit grupları ağırlıklı olarak trans konumunda olan, uzanmış üç PPTA zinciri çiziniz.
2. Komşu zincirleri, aralarındaki boşluğa yönelmiş bir amit N-H grubu komşu zincirdeki bir karbonil oksijeninin karşısına gelecek şekilde hizalayınız.
3. Bu hidrojenden oksijene doğru kesikli çizgiyle bir hidrojen bağı çiziniz:



4. Bu temasları her iki boşluk boyunca tekrarlayınız; böylece ortadaki zincir, dıştaki iki zincirle de hidrojen bağları oluştursun.

Neredeyse doğrusal olan verici–hidrojen–alıcı temasları, zincirleri tabaka içinde bir arada tutar. Bunların uzaysal düzeni ve amit konformasyonları SMILES gösteriminde belirtilmez.

5.2 — 500 zincir uzunluğu için gereken dönüşüm

Her monomer iki fonksiyonlu olduğundan, başlangıçtaki fonksiyonel grup sayısı $2U_0$ 'dır. p dönüşümünde, tepkimeye girmiş fonksiyonel grup sayısı $2U_0p$ 'dir.

Her yeni amit bağı iki fonksiyonel grup tüketir. Dolayısıyla oluşan bağ sayısı U_0p 'dir. Halkalaşmanın olmadığı doğrusal polimerleşmede her bağ, ayrı moleküllerin sayısını bir azaltır:

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

Bu nedenle sayıca ortalama zincir uzunluğu Carothers denklemine uyar:

$$\overline{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}.$$

Böylece,

$$500 = \frac{1}{1 - p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

Burada zincir uzunluğu, başlangıçtaki monomerlerin her birinden kalan kalıntıları sayar.

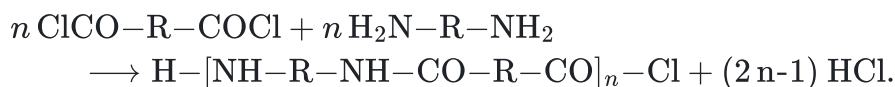
5.3 — Uygun sentez yolları

Ortak diamin, benzen-1,4-diamin olarak da adlandırılan **p-fenilendiamin**dir; SMILES gösterimi Nc1ccc(N)cc1 şeklindedir.

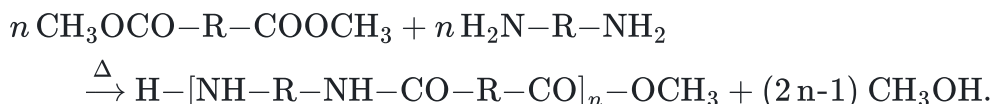
Yukarıdan aşağıya tepkime şeması	Karbonil içeren monomer ve SMILES gösterimi	Belirtilen koşullarda sonuç verir mi?	Gerekçe
1	Tereftalik asit, <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	Hayır	25 °C'de, etkinleştirilmemiş karboksilik asit ile amin öncelikle asit–baz etkileşimine girer. Bu koşullar, su uzaklaşmasıyla etkin bir amit oluşumu sağlamaz.
2	Tereftaloil klorür, <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	Evet	Asit klorürler aminleri kolaylıkla açiller. Baz, oluşan asidi tutar ve aminin nükleofilliğini korur.
3	Dimetil tereftalat, <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	Evet	Isıtma, esterin aminolizini mümkün kılar: metanol ayrılmasıyla amit bağları oluşur.
4	Di-tert-bütil tereftalat, <chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	Hayır	Sterik engelli, etkinleştirilmemiş tert-bütil ester, 30 °C'de bu aromatik diaminele etkin biçimde aminolize uğramaz.

Denkleştirilmiş polimerleşme denklemleri için R , parça SMILES gösterimi [*]c1ccc([*])cc1 olan **para-fenileni**, diğer adıyla benzen-1,4-diili gösterebilir. Aşağıdaki kısaltılmış yapılarda CO, bir karbonil grubunu, C(=O), gösterir.

Her monomerden n molekül içeren temsili bir sonlu zincirde, yeni oluşmuş $2n - 1$ amit bağı bulunur. Bu nedenle asit klorür yolu şöyledir:



Buna karşılık gelen metil ester yolu şöyledir:



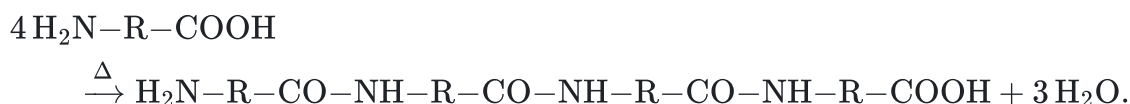
Bu denklemlerde uç gruplar açıkça korunmuştur: baştaki hidrojen bir amino uç grubunu tamamlarken diğer uçta bir asit klorür veya metil ester grubu kalır.

Yan ürünler sırasıyla SMILES gösterimi C1 olan **hidrojen klorür** ve SMILES gösterimi CO olan **metanoldür**. İkinci tepkime şemasında eklenen baz, hidrojen klorürü tutar.

5.4(a) — 4-aminobenzoik asitten elde edilen aramid

Monomer, SMILES gösterimi Nc1ccc(C(=O)O)cc1 olan **4-aminobenzoik asit**dir. Amino grubu, başka bir molekülün karboksil grubuyla tepkimeye girerek **poli(p-benzamit)** oluşturur.

Dört monomer, üç amit bağı oluşturur ve SMILES gösterimi O olan üç **su** molekülü açığa çıkarır:



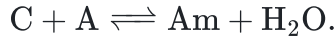
Doğrusal 4-aminobenzoik asit tetramerinin SMILES gösterimi şöyledir:

Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C(=O)O)cc4)cc3)cc2)cc1.

İstenen çizim, her biri para konumlarında sübstitüe olmuş ve üç $-C(=O)-NH^-$ bağıyla art arda bağlanmış dört benzen halkasını göstermelidir. Bir uçta amino grubu, diğer uçta karboksilik asit grubu bulunur. Molekül formülü $C_{28}H_{22}N_4O_5$ 'tir.

5.4(b) — Kapalı bir kaptaki denge zincir uzunluğu

Verilen fonksiyonel grup dengesini kullanınız:



$c_0, \text{ mol L}^{-1}$ cinsinden başlangıç monomer derişimi olsun. Başlangıçtaki monomerin su içermediği kabul edildiğinde, her amit bağı kapalı kaptaki kalan bir su molekülü üretir.

p dönüşümünde,

$$[C] = [A] = c_0(1 - p), \quad [Am] = [H_2O] = c_0p.$$

Soruda verilen denge modeline göre,

$$K = \frac{[Am][H_2O]}{[C][A]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1 - p)]^2} = \left(\frac{p}{1 - p} \right)^2.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{p}{1 - p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

5.2'deki zincir sayısı bağıntısı uygulandığında,

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - p} = 25.$$

Böylece dengedeki ortalama, **zincir başına 25 monomer kalıntısıdır**.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Membranlardaki Fosfolipitler

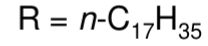
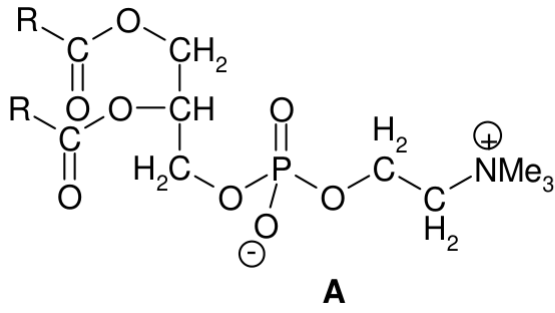
Tema III - Doğadaki İşlevsel Moleküllerin Kimyası

Kimyanın zorlu görevlerinden biri, doğanın ne yaptığını ve biyolojik olarak etkin moleküllerin yapılarının işlevleriyle nasıl ilişkili olduğunu keşfetmektir.

SORU 6

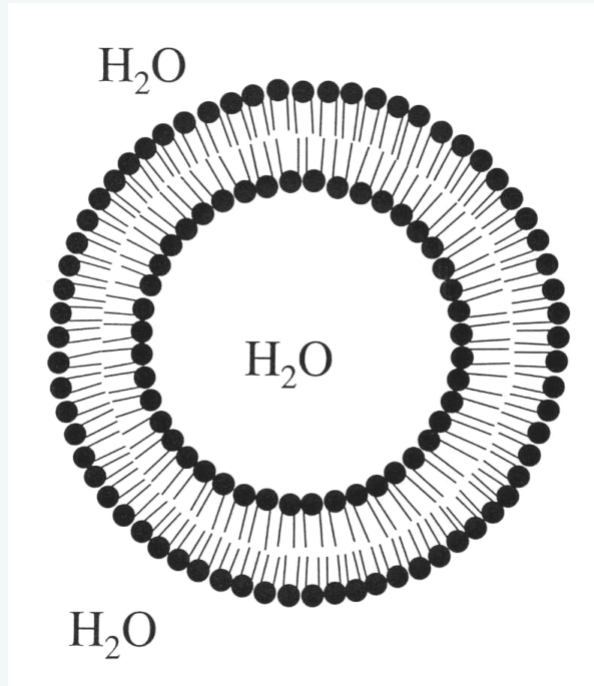
Membranlardaki Fosfolipitler

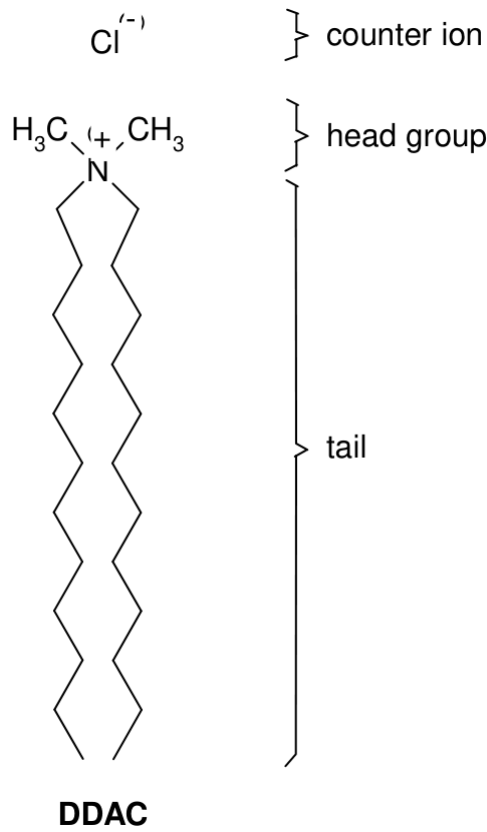
Biyolojik hücre membranları, büyük ölçüde lipitlerden ve proteinlerden oluşan, kovalent olmayan etkileşimlerle bir arada tutulan karmaşık ve işlevsel moleküler topluluklardır. İşlevleri, yaşam süreçleri açısından hayati önem taşır. Hücreyi çevresinden ayırır ve aynı zamanda hücre içeriği ile çevre arasındaki özgül bilgi akışını belirlerler. Fosfolipitler, hücre membranlarının en önemli bileşenleri arasındadır. **A** bileşiği bunlara bir örnektir.



A bileşiği suda dağıtıldığında (düşük bir kritik derişimin üzerinde), lipozom adı verilen kapalı çift tabakalı yapılar oluşturur. Bunlar, yapısal açıdan çok daha karmaşık olan hücre membranlarının kimyasının bazı yönlerini incelemek için model bileşikler olarak kullanılır. Lipozomlar, polar veya iyonik baş gruplarının suyla temas ettiği ve alkil kuyruklarının hidrofobik bir çekirdeğin içinde yer aldığı küresel agregatlardır. Çift tabakalı yapı, sulu bir iç bölmeyi çevreler.

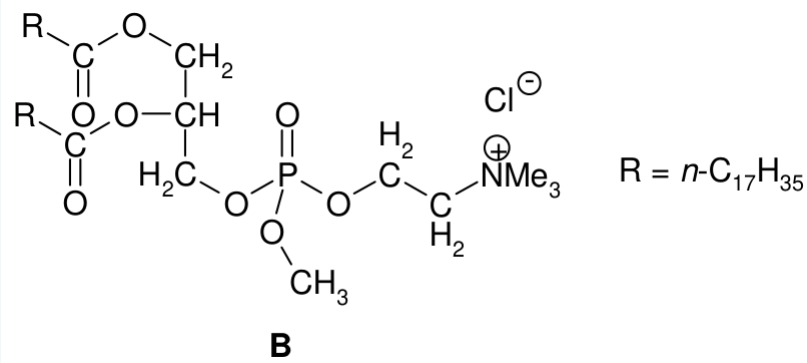
Çift kuyruklu *sentetik* yüzey aktif maddeler de lipozomlara benzer kapalı çift tabakalı topluluklar oluşturur; ancak bunlara vezikül adı verilir. Di-*n*-dodesildimetilamonyum klorür (**DDAC**) bunlara bir örnektir.





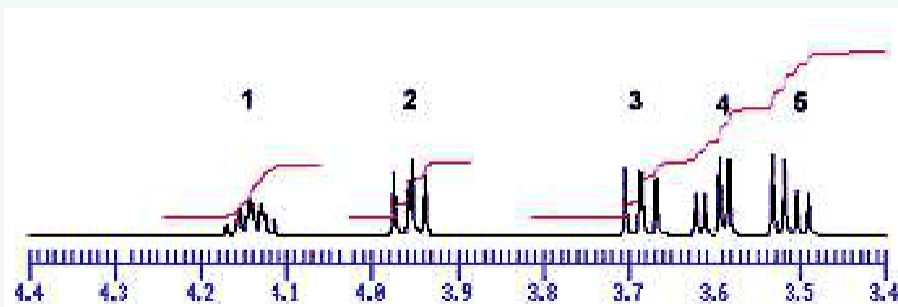
6.1 (a) **A** bileşiği için kaç stereoizomer mümkündür?

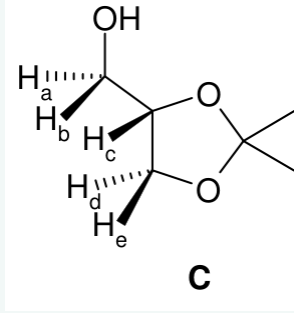
(b) Trialkilfosfat **B** için kaç stereoizomer mümkündür?



A bileşiğinin sentezinde kullanılan bir öncül, gliserolden türetilen asetonit **C**'dir. **C** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunun bir bölümü aşağıda gösterilmiştir.

6.2 ^1H -NMR spektrumunda hangi sinyal numarası H_c protonuna karşılık gelir?





Bir lipozomun çift tabakası, V (hidrokarbon zincirlerinin hacmi), a_0 (agregattaki fosfolipidin baş gruplarının en uygun kesit yüzey alanı) ve l_c (alkil grubunun alabileceği en büyük zincir uzunluğu) ile tanımlanabilir. n karbon atomu içeren dallanmamış alkil kuyrukları için iyi bir yaklaşım şu ifadeleri verir:

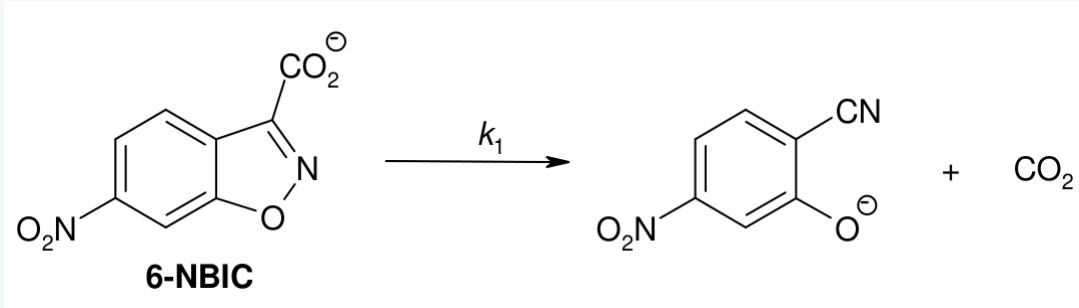
$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

Çok büyük n değerlerinde kuyruklar arası etkileşimler, baş grupları arasındaki itmelere baskın gelir.

6.3 Bu tür çok büyük n değerleri için baş gruplarının en küçük kesit yüzey alanını hesaplayın.

DDAC'den oluşan veziküller (kritik vezikül derişimi olan c_{vc} 'nin üzerinde), 6-nitro-benzizoksazol-3-karboksilatın (**6-NBIC**) tek moleküllu dekarboksilasyonunu katalizler.



Suda, 25°C sıcaklıkta $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ değerindedir. **6-NBIC**'nin veziküllere tamamen bağlandığı **DDAC** derişimi c_1 'de, $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerindedir.

6.4 $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3c_1$ aralığı için k_1 'in $[\text{DDAC}]$ 'ye karşı grafiğini kabaca çizin.

6.5 **6-NBIC**'nin dekarboksilasyonunun **DDAC** vezikülleri tarafından etkin biçimde katalizlenmesinin temel nedeni şudur:

- ☐ Dekarboksilasyon, veziküllerin yüzeyine bağlı Cl^- iyonları tarafından katalizlenir.
- ☐ Veziküle bağlı **6-NBIC**'nin karboksilat grubunun hidratasyonunu etkin biçimde kaybetmesi.
- ☐ CO_2 'nin vezikülün iç kısmına kuvvetli biçimde bağlanması.
- ☐ Organik tepkime ürününün veziküllere **6-NBIC**'ye kıyasla daha kuvvetli bağlanması.

Doğru cevabı işaretleyin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1(a):** Bir enantiyomer çifti oluşturan **2 stereoizomer**.
- **6.1(b):** İki enantiyomer çifti oluşturan **4 stereoizomer**.
- **6.2:** Yaklaşık $\delta = 4.14$ ppm değerindeki **Sinyal 1**.
- **6.3:** Baş grubu başına $a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$.
- **6.4:** $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ değerinden başlayın; cvc'nin üzerinde $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerine doğru yükselin ve c_1 'e gelindiğinde platoya ulaşın. $3c_1$ 'e kadar bu platoda kalın.
- **6.5: İkinci seçenek:** veziküle bağlı 6-NBIC'nin karboksilat grubunun hidratasyonunu etkin biçimde kaybetmesi.

Çözüm

6.1(a) — A'nın stereoizomerleri

A bileşiği distearoilfosfatidilkolindir. Merkezdeki gliserol karbonu dört farklı gruba bağlıdır: hidrojen, bir ester oksijeni, esterleşmiş bir uç metilen grubu ve fosforillenmiş bir uç metilen grubu. Bu nedenle stereojeniktir.

Fosfor atomu ek bir stereojenik merkez **değildir**. Esterleşmemiş iki oksijen atomu bağlanma düzeni bakımından eşdeğerdir: bir çift bağ ve bir negatif yüklü oksijen içeren çizim, rezonansa katkıda bulunan yapılardan birini temsil eder. Trimetilamonyum azotu da stereojenik değildir; çünkü sübstituentlerinden üçü özdeş metil gruplarıdır.

Dolayısıyla bir stereojenik merkez vardır:

$$N_{\text{stereoizomerler}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

İki enantiyomer şunlardır:

Gliserol karbonundaki konfigürasyon	İzomerik SMILES
<i>R</i> -distearoilfosfatidilkolin	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
<i>S</i> -distearoilfosfatidilkolin	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

6.1(b) — B'nin stereoizomerleri

B bileşiği, distearoilfosfatidilkolinin fosfat O-metil esterinin klorür tuzudur.

Gliseroldeki stereojenik merkez korunur. Fosfor artık oksijen içeren dört farklı liganda sahiptir: bir okso oksijeni, bir metoksi grubu, kolinden türeyen grup ve gliserolden türeyen grup. Dolayısıyla yaklaşık tetrahedral düzenlenmesi ikinci bir stereojenik merkez oluşturur.

Mezo form oluşturan bir iç simetri yoktur; bu nedenle

$$N_{\text{stereoizomerler}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

Konfigürasyonlar (**gliserol karbonu, fosfor**) sırasıyla yazıldığında:

Konfigürasyon	İzomerik SMILES
(R, R)	CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]
(S, R)	CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]
(R, S)	CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]
(S, S)	CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]

Enantiyomer çiftleri (R, R)/(S, S) ve (R, S)/(S, R)'dir.

6.2 — H_c sinyalinin atanması

C bileşiği, **solketal** veya **(2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il)metanol** olarak da adlandırılan gliserol asetonittir. Gösterilen enantiyomer *S'*'dir ve SMILES gösterimi CC1(C)OC[C@H](CO)O1 şeklindedir.

Metin protonu H_c 'nin dört visinal proton komşusu vardır:

$$H_a, \quad H_b, \quad H_d, \quad H_e.$$

Her bir metilen grubundaki iki proton diastereotopiktir ve H_c ile eşleşme sabitlerinin eşit olması gerekmez. Bu nedenle H_c , dubletin dubletinin dubletinin dubleti biçiminde bir sinyal verebilir; örtüşen veya çözümlenemeyen çizgiler karmaşık bir multipler oluşturur.

Buna karşılık, işaretlenmiş diğer protonların her birinin bir geminal eşi ve bir visinal metin komşusu vardır; bu da daha basit bir temel yarılma örüntüsü verir.

Dolayısıyla yaklaşık 4.14 ppm değerinde bulunan ve **1** ile işaretlenen karmaşık multipler, H_c 'ye karşılık gelir:

Sinyal 1.

6.3 — En küçük baş grubu alanı

Sınır durumundaki sıkı paketlenmiş düzenlenmede, bir baş grubuyla ilişkili hidrokarbon hacmi, kesit alanı a_0 ve zincir izdüşümü l olan bir sütunu kaplar:

$$V = a_0 l.$$

Zincir izdüşümü l_c 'yi aşamayacağından,

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

En küçük alan, zincirin en fazla uzandığı duruma karşılık gelir. Soruda tanımlandığı biçimiyle V kullanıldığında:

$$\begin{aligned}
 a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\
 &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\
 &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2.
 \end{aligned}$$

Böylece

$$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2 \text{ baş grubu başına}.$$

6.4 — DDAC derişimine karşı hız sabiti

DDAC, **di-*n*-dodesildimetilamonyum klorür**dür; SMILES gösterimi CCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCC.[Cl-] şeklindedir.

f_b , veziküllere bağlı substratın kesri olsun. Alışılmış hızlı değişim yaklaşımında, gözlenen birinci dereceden hız sabiti

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_bk_v,$$

şeklindedir; burada

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Yatay eksen 0'dan $3c_1$ 'e uzanan [DDAC], düşey eksen ise s^{-1} biriminde k_1 olarak çizin. Eğri şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. **Sıfırdan c_1 'ye kadar:** $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ değerinde yaklaşık yatay bir taban çizgisi.
2. **c_1 'nin üzerinde:** 6-NBIC'nin giderek artan bir kesrinin veziküllere bağlanmasıyla monoton bir yükseliş.
3. **c_1 'de:** eğri, tam bağlanma değeri olan $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 'e ulaşır.
4. **c_1 'den $3c_1$ 'e kadar:** $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerinde yatay bir plato.

Tepkime tek moleküllü olduğundan, substratın tamamı bağlandıktan sonra ilave veziküller içsel hız sabitini artırmaz. Plato değeri, sulu ortamdaki değerin yaklaşık

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

katıdır. Bu nedenle, doğrusal bir düşey ölçekte başlangıçtaki taban çizgisi sıfıra çok yakın yer alır.

6.5 — Katalitik etkinin kaynağı

İlgili reaktan ve ürünler şunlardır:

Tür	SMILES
6-Nitro-1,2-benzizoksazol-3-karboksilat, 6-NBIC	O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12
2-Siyano-5-nitrofenolat	N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]
Karbon dioksit	O=C=O

Molekül formülleriyle yazılan denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:



Dönüşüm, dekarboksilasyonu ve heterosiklik halkanın açılmasını içerir: nitril grubunun oluşumuna azot-oksijen bağının kopması eşlik eder; bu bağın elektron çifti, fenolat oksijenine dönüşen oksijenin üzerine geçer.

SMILES gösterimi o olan suda, hidrojen bağları reaktanın karboksilat grubundaki yerleşmiş yükü kuvvetli biçimde kararlılaştırır. Vezikül ara yüzeyine bağlanma, bu hidratasyonu azaltır. Sonuç olarak reaktan, dekarboksilasyon ve halka açılması sırasında yükün yeniden dağıldığı geçiş durumuna kıyasla solvatasyondan kaynaklanan kararlılaştırmanın daha büyük bir kısmını kaybeder. Bu, aktivasyon serbest enerjisini düşürür ve tepkimeyi hızlandırır.

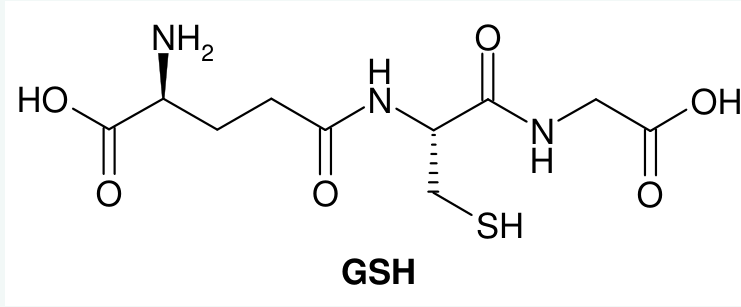
Bu nedenle şu seçeneği işaretleyin:

Veziküle bağlı 6-NBIC'nin karboksilat grubunun hidrasyonunu etkin biçimde kaybetmesi.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Glutasyon, Yaşamsal Öneme Sahip Bir Mini Peptit

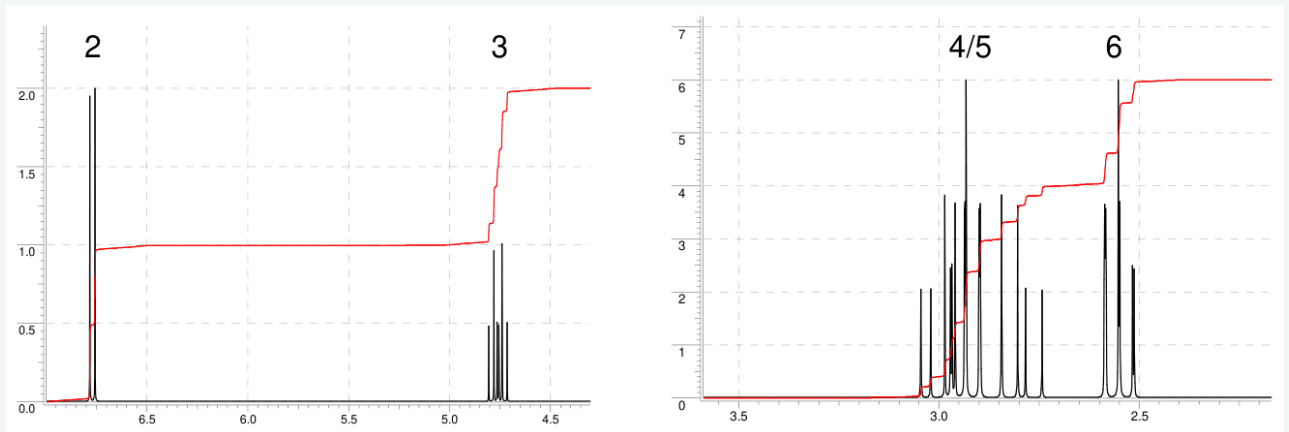
GSH olarak kısaltılan glutasyon, hayvanların hemen hemen tüm dokularında bulunan küçük bir peptittir. GSH, elektrofilik kimyasal maddelerin detoksifikasyonu ve kandaki (organik) peroksitlerin indirgenmesi gibi önemli biyolojik işlevleri yerine getirir. Elektrofilik bir bileşik, özellikle karaciğerde, GSH ile tersinmez biçimde tepkimeye girerek bir ilk ürün oluşturur; bu ürün, bir dizi biyotransformasyon sonucunda idrar yoluyla atılan ve *merkaptürik asit* olarak adlandırılan bir bileşiğe dönüşür. Yükseltgenler GSH ile tepkimeye girerek disülfid GSSG'yi oluşturur; GSSG, redüktazlar aracılığıyla enzimatik olarak yeniden GSH'ye dönüştürülebilir. Çoğu hücrede GSH/GSSG oranı ≥ 500 'dür.

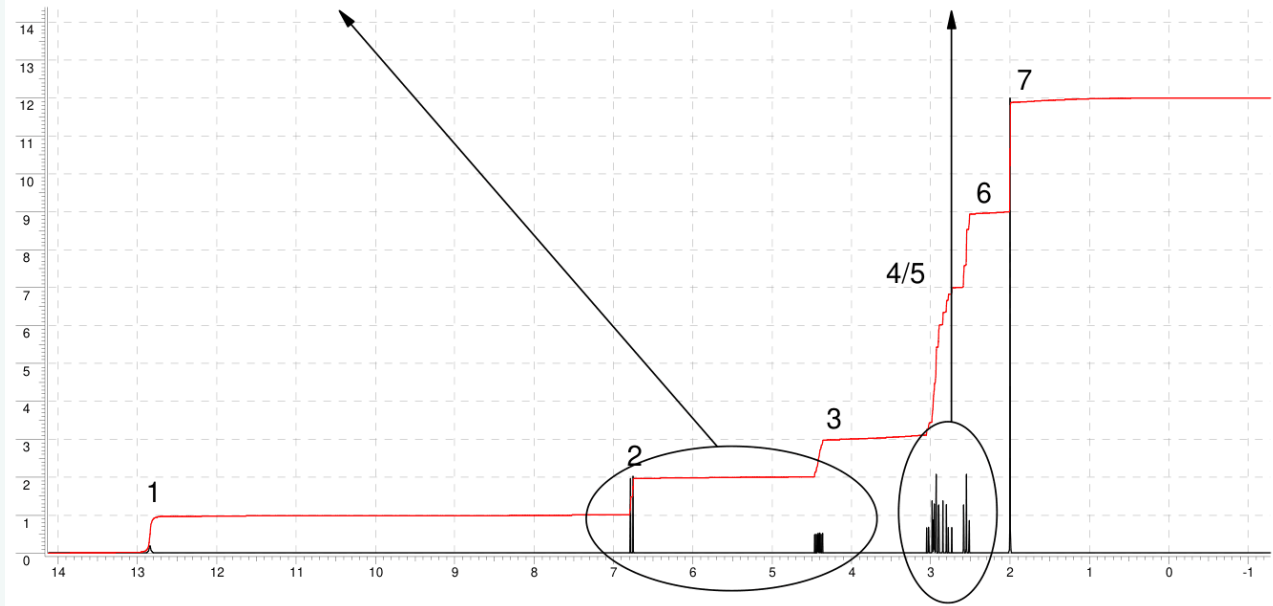


7.1 (a) GSH'de kaç amino asit kalıntısı bulunur?

(b) İlgili amino asitlerin yapılarını çiziniz ve kiral merkezleri bir yıldız işaretiyle belirtiniz.

Akrilonitrile ($H_2C=CH-CN$) maruz kalmış bir kişinin idrarından izole edilen bir merkaptürik asit olan **A**'nın molekül formülü $C_8H_{12}N_2O_3S$ 'dir. **A**'nın $(CD_3)_2SO$ içindeki ^1H -NMR spektrumu Şekil 1'de gösterilmiştir. Ürün önceden D_2O ile muamele edildiğinde, δ 12.8 ve δ 6.8'deki sinyaller kaybolur ve 3 numaralı sinyal basitleşir.





Şekil 1

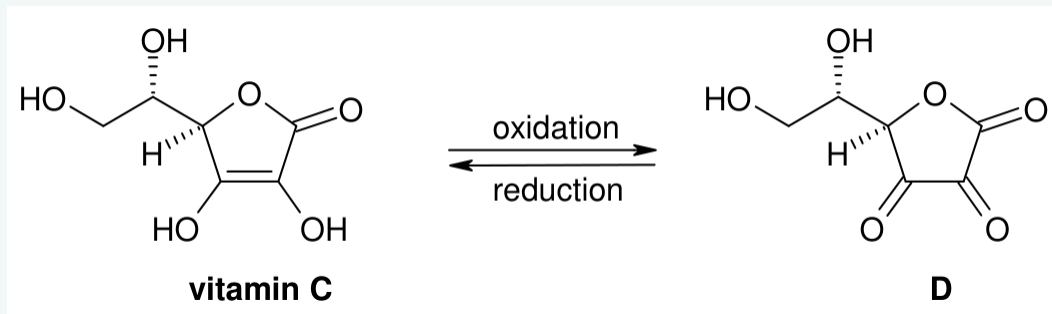
7.2 (a) NMR sinyalleri şu gruptaki protonlara karşılık gelir: CH, CH₂, CH₃, OH ve NH. 1 – 7 numaralı sinyaller için kutulara uygun proton grubunu yazınız.

Sinyaller	1	2	3	4/5	6	7
Protonlar						

(b) A bileşiğinde hiç proton taşımayan kaç karbon atomu bulunur?

(c) A bileşiğinin yapısını çiziniz.

C vitamini (askorbik asit), yükseltgenlerle tepkimeye girerek dehidroaskorbik asit **D**'yi oluşturur



7.3 Taze meyve ve sebze yemek sağlıklıdır

- [] çünkü C vitamini GSH ile bir kompleks oluşturur.
- [] çünkü C vitamini elektrofilik bileşiklerle tepkimeye girer.
- [] çünkü C vitamini yükseltgenleri uzaklaştırır ve GSH'nin istenmeyen biçimde tükenmesini önler.
- [] birçok nedenle, ancak bunların hiçbirinin GSH ile ilgisi yoktur.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1(a): Üç amino asit kalıntısı.**
- **7.1(b):**
- **L-Glutamik asit:** N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O. α -karbonunu bir yıldız işaretiyle belirtiniz; bu karbon *S* konfigürasyonundadır.
- **L-Sistein:** N[C@@H](CS)C(=O)O. α -karbonunu bir yıldız işaretiyle belirtiniz; bu karbon *R* konfigürasyonundadır.
- **Glisin:** NCC(=O)O. **Kiral merkezi yoktur.**
- **7.2(a):** 1 : OH; 2 : NH; 3 : CH; 4/5 : iki CH₂ grubu; 6 : CH₂; 7 : CH₃.
- **7.2(b): Üç:** karboksil karbonu, amit karbonil karbonu ve nitril karbonu.
- **7.2(c): N-Asetil-S-(2-siyanoetil)-L-sistein,** CC(=O)N[C@@H](CSCCC#N)C(=O)O. α -karbonu *R* konfigürasyonundadır.
- **7.3: Üçüncü ifadeyi** seçiniz: "çünkü C vitamini yükseltgenleri uzaklaştırır ve GSH'nin istenmeyen biçimde tükenmesini önler."

Çözüm

7.1(a)

GSH, SMILES gösterimi N[C@@H](CCC(=O)N[C@@H](CS)C(=O)NCC(=O)O)C(=O)O olan **γ -L-glutamil-L-sisteinilglisindir.**

İki amit bağı, bir glutamik asit kalıntısını, bir sistein kalıntısını ve bir glisin kalıntısını birbirine bağlar. Dolayısıyla GSH **üç amino asit kalıntısı** içerir. Glutamil bağı, glutamik asidin yan zincirindeki karboksil grubu üzerinden oluşur.

7.1(b)

Serbest amino asitlerin yapıları aşağıdaki gibidir. Bir CH grubunun üzerindeki yıldız işareti, o grubun karbon atomunu işaretler.

Amino asit	Kiral merkezi işaretlenmiş yapı	Konfigürasyon
L-Glutamik asit	$\text{HOOC} - \text{CH}^*(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>S</i>
L-Sistein	$\text{HOOC} - \text{CH}^*(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{SH}$	<i>R</i>
Glisin	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Akiral

Glutamik asidin ve sisteinin α -karbonlarının her biri dört farklı sübstitüent taşır. Glisinin α -karbonu iki özdeş hidrojen atomu taşıdığından kiral değildir.

L-Sistein, kükürt içeren yan zincirinin CIP önceliği karboksil grubununkinden daha yüksek olduğu için *R* konfigürasyonundadır; bu durum, onun L-amino asit olarak adlandırılmasını değiştirmez.

7.2(a)

İntegral artışları proton sayılarını verir:

Sinyal	Yaklaşık δ / ppm	Proton sayısı	Atama
1	12.8	1	Karboksilik asit OH grubu

Sinyal	Yaklaşık δ / ppm	Proton sayısı	Atama
2	6.8	1	Amit NH grubu
3	4.8	1	CH
4/5	2.7–3.1	Toplam 4	İki CH ₂ grubu
6	2.55	2	CH ₂
7	2.0	3	CH ₃

1 ve 2 numaralı sinyaller D₂O ile muameleden sonra kaybolur; bu, değişebilir hidrojenleri belirler. δ 12.8 'deki çok düşük alan sinyali, bir karboksilik asit protonunun karakteristiğidir. Dolayısıyla 2 numaralı sinyal NH protonuna aittir.

3 numaralı sinyalin integrali bir protona karşılık gelir ve bu sinyal amino asidin α -CH grubuna atanır. Döteryum değişiminden sonra basitleşmesi, başlangıçtaki yarılmının bir kısmının komşu NH protonuyla eşleşmeden kaynaklandığını gösterir.

Kalan integraller, üç metilen grubu ve bir metil grubu bulunduğunu gösterir. Toplam hidrojen sayısı

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

olup C₈H₁₂N₂O₃S ile uyumludur.

7.2(b)

Karbona bağlı hidrojenler bir CH, üç CH₂ ve bir CH₃ grubuna aittir. Bunlar

$$1 + 3 + 1 = 5$$

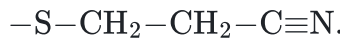
karbon atomuna karşılık gelir. **A** sekiz karbon atomu içerdiğinden, kendisine hidrojen bağlı olmayan karbon atomlarının sayısı

$$8 - 5 = 3.$$

Belirlenen yapıda bunlar, iki karbonil karbonu ve nitril karbonudur.

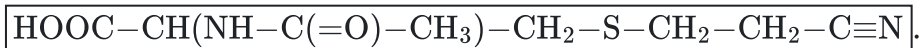
7.2(c)

Akrilonitril, C=CC#N, etkinleştirilmiş bir alkendir. GSH'nin sistein kükürdünün akrilonitrilin uç alken karbonuna konjuge katılması şu yapı parçasını oluşturur:



Sistein kısmı, karboksilik asit grubunu, α -CH grubunu ve kükürde bağlı bir başka metilen grubunu sağlar. Glutamil ve glisil kısımlarının uzaklaştırılması ve kalan amino grubunun asetillenmesi merkaptürik asidi oluşturur.

δ 2.0 yakınındaki metil sinyali, amit NH grubuyla birlikte, bir N-asetil grubunun, $-NH-C(=O)-CH_3$, varlığını destekler. Bu yapı parçalarının birleştirilmesiyle şu yapı elde edilir:



Dolayısıyla **A**, **N-asetil-S-(2-siyanoetil)-L-sistein**, CC(=O)N[C@@H](CSCCC#N)C(=O)O, bileşiğidir. α -karbonunu, GSH'nin sistein kalıntısından korunan *R* konfigürasyonunda çiziniz.

Yapı, her bir sinyali açıklar:

- Karboksilik asit ve amit hidrojenleri 1 ve 2 numaralı sinyalleri verir.
- α -CH grubu 3 numaralı sinyali verir.

- Kükürde komşu iki metilen grubu, birbiriyle örtüşen 4/5 numaralı sinyalleri verir.
- Nitrile komşu metilen grubu 6 numaralı sinyali verir.
- Asetil grubunun metil grubu 7 numaralı sinyali verir.

Hidrojen sayısı $1_{OH} + 1_{NH} + 1_{CH} + 6_{CH_2} + 3_{CH_3} = 12$ 'dir. Üç oksijen atomu karboksilik asit ve amit gruplarına, iki azot atomu ise amit ve nitril gruplarına aittir.

Ek bir kontrol olarak, doymamışlık derecesi şöyledir:

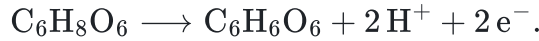
$$DBE = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

İki karbonil grubu iki birim, nitril üçlü bağı ise iki birim daha katkıda bulunur.

7.3

Üçüncü ifadeyi seçiniz.

C vitamini, **L-askorbik asit**, $OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(O)=C1O$, soruda gösterildiği gibi kendisi **dehidroaskorbik asit D'**ye, $OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(=O)C1=O$, yükseltgenirken yükseltgenleri indirger. Buna karşılık gelen denkleştirilmiş yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



C vitamini, yükseltgenlere elektron vererek bunların uzaklaştırılmasında tüketilmesi gereken GSH miktarını azaltır ve indirgenmiş glutatyonun korunmasına yardımcı olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Aydınlatma Lambaları

Tema IV - Işık ve Enerjiyle İlgili Kimya

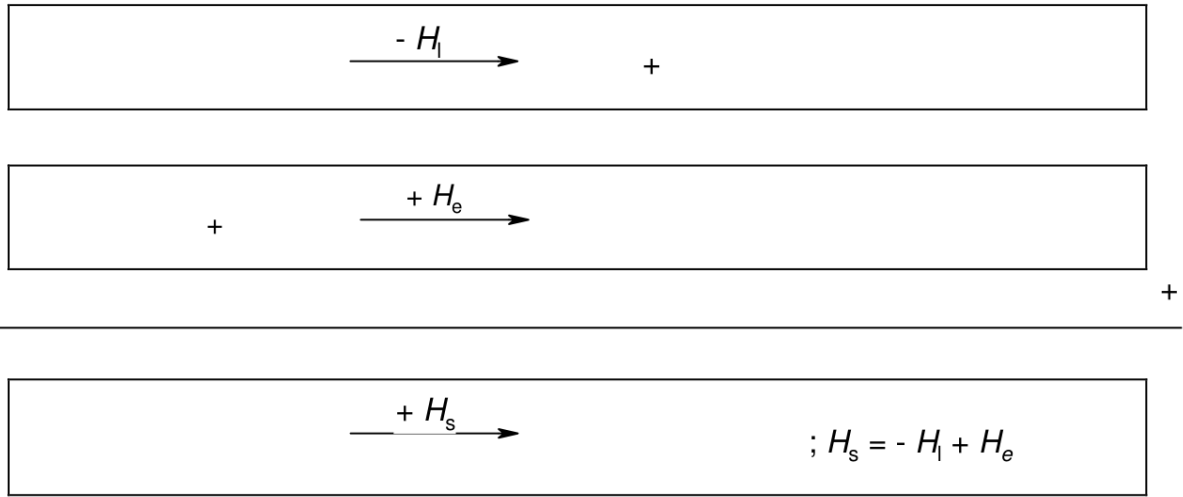
Kimya, ışık ve enerji gereksinimlerimizin karşılanmasında önemli bir rol oynar. Yapay ışık ve ulaşım için gerekli enerji olmadan yaşamımız düşünülemez.

SORU 8

AYDINLATMA LAMBALARI

Hollanda'da 1891 yılından bu yana aydınlatma lambaları üretilmektedir. Özellikle gaz deşarj lambalarının kullanıma girmesiyle, ilk lambaya kıyasla günümüzde muazzam bir gelişme sağlanmıştır. Kullanım ömrü mertebelerce artmıştır. Renk de önemli bir özelliktir. Lambada 6000 K renk sıcaklığına ulaşmak için artık $CeBr_3$ gibi nadir toprak metali bileşikler de kullanılmaktadır. Bu bileşikler oda sıcaklığında iyonik katılardır ve ısıtıldıklarında kısmen süblimleşerek nötr metal halojenür moleküllerinden oluşan bir buhar verirler. Yüksek bir buhar basıncı elde etmek için süblimleşme entalpisi olabildiğince düşük olmalıdır.

8.1 $CeBr_3$ 'ün tek çekirdekli iyonlardan oluşan bir buhar üzerinden süblimleşmesi için bir termokimyasal çevrim (Hess Yasası) veriniz. ($H_1 = H_{lattice}$; $H_e = H_{electrostatic}$; $H_s = H_{sublimation}$; H mutlak değerdir, H , ΔH anlamına gelir.)



Katının örgü enerjisi Born–Landé formülü kullanılarak hesaplanabilir:

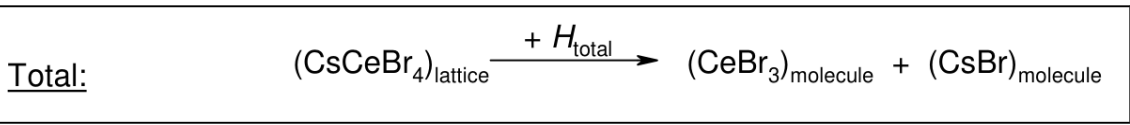
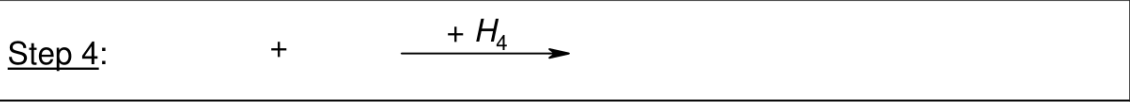
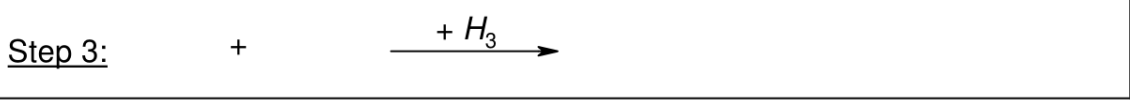
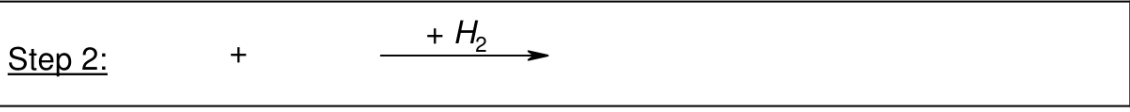
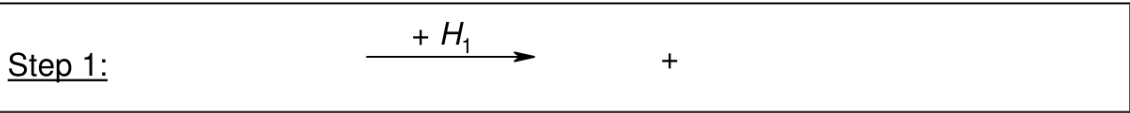
$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$f e^2$ çarpanı (örgü enerjisinin kJ mol^{-1} cinsinden hesaplanabilmesi için gereklidir), iyon yarıçapları nm cinsinden yerine konulduğunda 139 değerini alır. Örgünün Madelung sabiti A , 2.985'tir. Born üssü n , 11'dir. İyonların yükleri Z_+ ve Z_- tam sayılardır (Z_- negatiftir). Gaz hâlindeki CeBr_3 'ün enerjisinin (iyonlardan oluştuğunda) hesaplanması için aynı Born-Landé formülü A olmadan kullanılabilir. Gaz fazındaki CeBr_3 'ün yapısı düzlem üçgendir. Ce^{3+} 'ün yarıçapı 0.115 nm, Br^- 'ün yarıçapı ise 0.182 nm'dir.

8.2 CeBr_3 'ün süblimleşme entalpisini hesaplayınız (tam sayı olarak; işaretlere dikkat ediniz!).

Lambadaki CeBr_3 'e stokiyometrik miktarda CsBr eklenerek daha iyi bir lamba yapılmaya çalışılmıştır; bu işlem oda sıcaklığında katı CsCeBr_4 oluşmasına yol açar. Süblimleşme sıcaklığı düştüğünde lambanın kullanım ömrü de buna bağlı olarak artacaktır. CsCeBr_4 örgüsü, katyonları Cs^+ , kompleks anyonları ise tetrahedral CeBr_4^- olan bir NaCl yapısına sahiptir. CsCeBr_4 'ün süblimleşmesi, CsBr ve CeBr_3 moleküllerinden oluşan bir buhar verir.

8.3 Bazı basamaklarında gaz fazında CeBr_4^- iyonları, tek çekirdekli iyonlar ve/veya nötr moleküller bulunan bu süreç için termokimyasal çevrimin (Hess Yasası) tepkime denklemlerini veriniz.



8.4 CsCeBr_4 'ün süblimleşme entalpisini hesaplayınız (tam sayı olarak).

Sürecin tüm basamakları için Born–Landé formülünü kullanınız ve her bir enerjiyi ayrı ayrı da belirtiniz (işaretlere dikkat ediniz!). NaCl için Madelung sabiti 1.75'tir. Örgüdeki $\text{Cs}-\text{Ce}$ uzaklığı 0.617 nm'dir. CeBr_4^- anyonu bir tetrahedrondur; bu tetrahedronun kenar uzunluğunun, bir köşesi ile ağırlık merkezi arasındaki uzaklığa (gövde yarıçapına) oranı $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$ 'tür. CsBr 'ün Born üssü 11'dir. Cs^+ 'un yarıçapı 0.181 nm'dir.

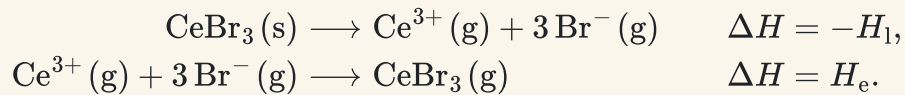
8.5 Önceki cevaplarla ilgili sonuç: CsBr eklemek iyi bir fikir miydi? Doğru cevabı işaretleyiniz.

- ☐ CsBr eklemek ters etki yapar.
- ☐ CsBr eklemenin hiçbir etkisi yoktur.
- ☐ CsBr eklemek avantajlıdır.
- ☐ Bu verilerden kesin bir cevap verilemez.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 8.1



Böylece $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$ olur ve

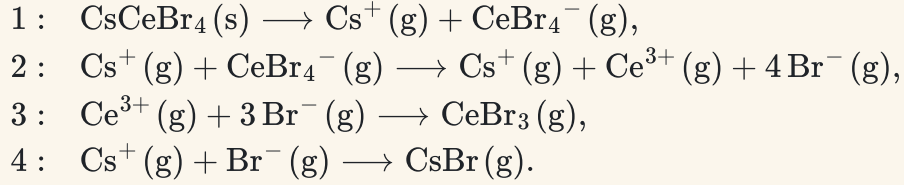
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

• 8.2

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Verilen tüm enerjiler kJ mol^{-1} cinsindendir.

• 8.3 Dört basamağın tutarlı bir sıralaması şöyledir:



Bunların toplamı



• 8.4 Yukarıdaki sıralama için:

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

• 8.5 "CsBr eklemek avantajlıdır." seçeneğini işaretleyiniz.

Çözüm

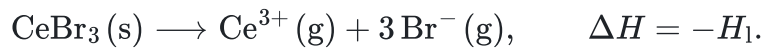
8.1 — Seryum(III) bromür için termokimyasal çevrim

Kimyasal türler; seryum(III) iyonları, Ce^{3+} , SMILES [Ce+3]; bromür iyonları, Br^- , SMILES [Br-]; ve nötr gaz hâlindeki seryum(III) bromür, CeBr_3 , bağlantılı SMILES [Ce](Br)(Br)Br şeklindedir. Gaz molekülü düzlem üçgen geometrilidir; Ce merkezde, üç Br atomu ise bir eşkenar üçgenin köşelerinde bulunur. SMILES bu geometriyi belirtmez.

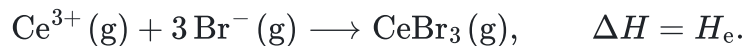
Katı seryum(III) bromür, uzanımlı bir iyonik örgüdür; formül biriminin bileşimi [Ce+3] . [Br-] . [Br-] . [Br-] ile gösterilebilir.

Verilen Born–Landé ifadesi, iyon yüklerini işaretleriyle birlikte kullanır. Dolayısıyla $H_1 < 0$, birbirinden ayrılmış gaz hâlindeki iyonlardan örgü oluşumunu ifade eder. Bu nedenle örgünün parçalanması $-H_1 > 0$ gerektirir.

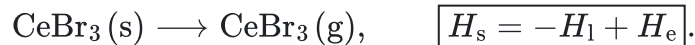
İlk tepkime kutusunu şu şekilde doldurunuz:



İkinci kutuya gaz hâlindeki iyonların nötr bir molekül oluşturmak üzere birleşmesini yazınız:



Bu denklemler toplandığında gaz hâlindeki tüm iyonlar sadeleşir. Dolayısıyla en alttaki kutu şöyledir:



8.2 — Seryum(III) bromürün süblimleşme entalpisi

Ortak çarpanı şöyle tanımlayalım:

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

Ce–Br uzaklığı

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

Verilen örgü ifadesini bir mol CeBr_3 başına bir kez kullanırsak,

$$H_1 = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Gaz hâlindeki molekül için, belirtilen ifadeyi Madelung sabiti olmadan kullanarak birbirinden farklı tüm iyon çiftlerinin enerjilerini toplayınız.

Aralarında çekim olan üç Ce–Br çifti vardır. Ayrıca aralarında itme olan üç Br–Br çifti vardır; bunların arasındaki uzaklık, 120° olan Br–Ce–Br açısından bulunur:

$$d_{\text{Br-Br}} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3} r = 0.514419 \text{ nm}.$$

Böylece

$$\begin{aligned} H_e &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3} r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Çekim katkısı $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ iken bromür–bromür itmesinin katkısı $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

Hess yasası şu sonucu verir:

$$\begin{aligned} H_s &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla, istendiği gibi tam sayıya yuvarlandığında,

$$\boxed{H_s(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

8.3 — Sezyum tetrabromidoserat(III) için termokimyasal çevrim

Ek kimyasal türler şunlardır:

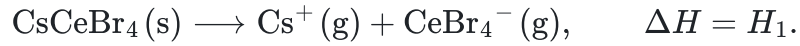
Tür	Adı	SMILES	Geometri
Cs^+	Sezyum iyonu	[Cs+]	Tek atomlu
CeBr_4^-	Tetrabromidoserat(III) iyonu	[Ce-](Br)(Br)(Br)Br	Ce, Br atomlarının oluşturduğu düzgün bir tetrahedronun merkezindedir
CsBr(g)	Sezyum bromür molekülü	[Cs]Br	İki atomlu

Bağlantılı SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini ve toplam yükü kodlar. Özellikle, [Ce-] üzerindeki formal yük yükseltgenme basamağını göstermez: CeBr_4^- içinde Ce'nin yükseltgenme basamağı +3'tür. Tetrahedral geometri ayrıca belirtilmelidir.

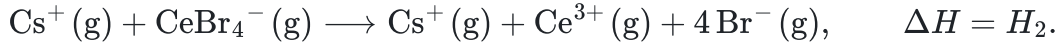
Katı sezyum tetrabromidoserat(III), CsCeBr_4 , [Cs+] . [Ce-](Br)(Br)(Br)Br formül birimi gösterimine sahiptir. Uzanımlı kaya tuzu örgüsü, sezyum katyonlarından ve tetrahedral kompleks anyonlardan oluşur.

Dört tepkime kutusunu aşağıdaki gibi doldurunuz.

1. Örgüyü, onu oluşturan gaz hâlindeki iyonlara ayırınız:

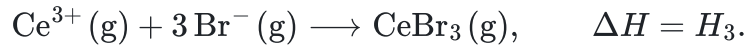


2. Kompleks anyonu tek çekirdekli iyonlarına ayırıştırınız:



Sezyum iyonu seyirci iyondur ve bu basamağın net entalpisine katkısı sıfırdır.

3. Gaz hâlinde bir sezyum(III) bromür molekülü oluşturunuz:



4. Gaz hâlinde bir sezyum bromür molekülü oluşturunuz:



Toplandığında tüm ara iyonlar sadeleşir:



$$\boxed{H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4}.$$

8.4 — Sezyum tetrabromidoserat(III)'ün süblimleşme entalpisini

Tüm hesaplamalarda $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$ kullanınız.

1. basamak için örgü, yükleri +1 ve -1 olan iyonlar içerir. Aralarındaki uzaklık, verilen Cs–Ce uzaklığı olan 0.617 nm'dir. Örgü oluşumunun tersine çevrilmesiyle

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$\boxed{H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2. basamak için tetrahedral kompleks anyonun tek çekirdekli iyonlarından oluşma enerjisini hesaplayınız, ardından işareti tersine çeviriniz.

Dört Ce–Br uzaklığı da $r = 0.297 \text{ nm}$ 'dir. Altı Br–Br çiftinin her biri tetrahedronun bir kenarı boyunca yer alır; dolayısıyla

$$d_{\text{Br–Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm}.$$

Kompleks iyonun oluşma enerjisi

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Ayrışma bunun tersi olan süreçtir:

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. **basamak** için gaz hâlindeki CeBr_3 'ün oluşumu 8.2'de hesaplanmıştı:

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. **basamak** için sezyum–bromür uzaklığı

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm}.$$

Aralarında çekim olan bir iyon çifti vardır ve Madelung çarpanı yoktur:

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$
$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Yuvarlanmamış değerler toplandığında,

$$H_{\text{total}} = 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11$$
$$= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Bu değer, gaz hâlinde birer mol CeBr_3 ve CsBr oluşturan bir mol katı CsCeBr_4 başınadır.

8.5 — Sezyum bromür eklenmesinin etkisi

Her iki süblimleşme süreci de başlangıçtaki seryum içeren katının molü başına bir mol gaz hâlinde CeBr_3 oluşturur, ancak

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

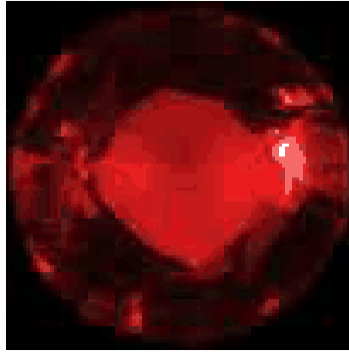
Soruda belirtilen entalpi ölçütüne göre, CsBr eklemek bu nedenle buharlaşmayı daha elverişli hâle getirir ve daha düşük bir sıcaklıkta çalışmaya olanak tanıyarak lambanın kullanım ömrünü uzatır.

Üçüncü seçeneği: “CsBr eklemek avantajlıdır.” işaretleyiniz.

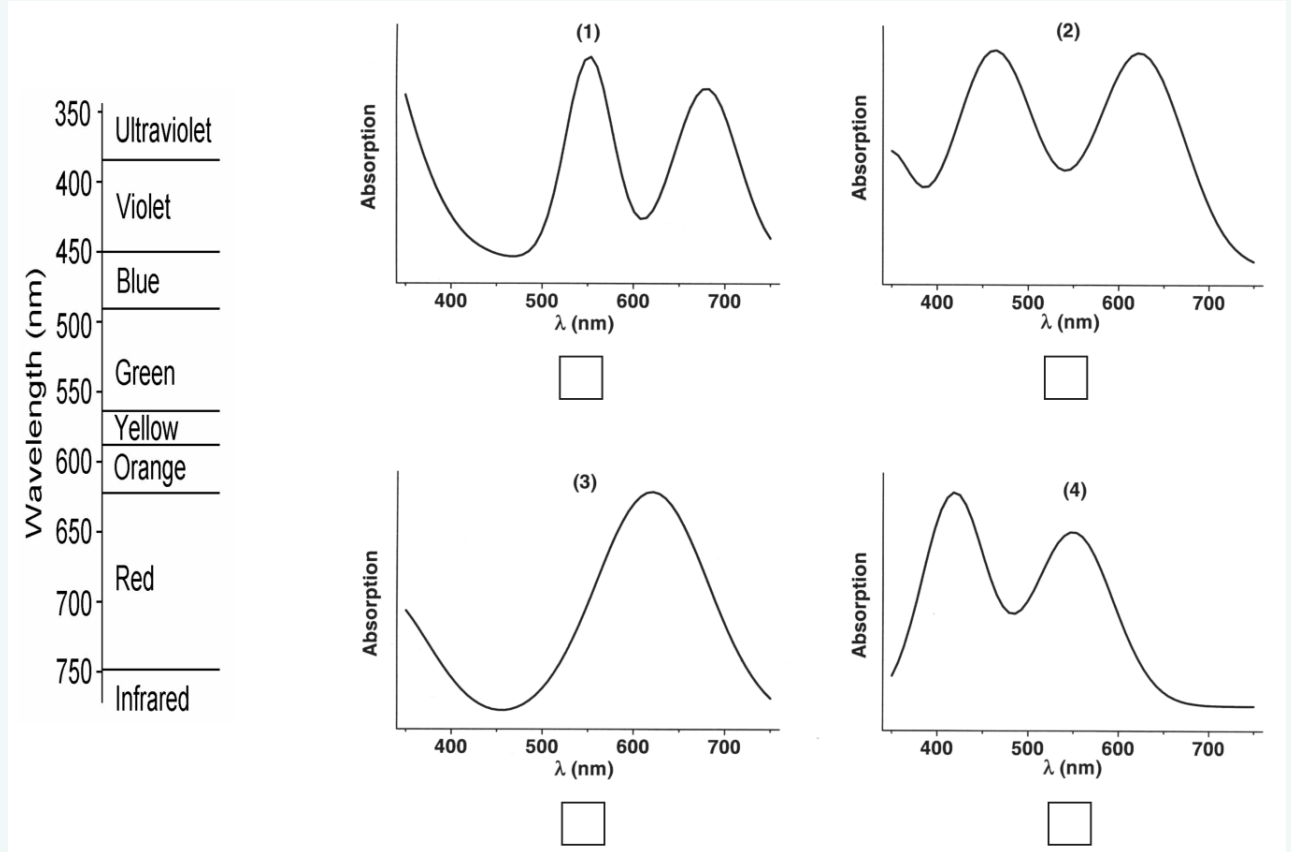
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 9: Kırmızı Yakut

Yakut kristalleri koyu kırmızı renktedir ve mücevherlerde kullanımlarıyla iyi bilinir. Maiman tarafından 1960 yılında yapılan ilk lazerin kalbinde büyük bir yakut kristali bulunduğunu pek az kişi bilir. Yakutun kırmızı rengi, renksiz alüminyum oksit (Al_2O_3) kristallerinin yapısına katılan Cr^{3+} iyonlarının ışığı soğurmasından kaynaklanır. Cr^{3+} iyonunun $3d$ kabuğunda 3 elektron bulunur ve ışığın soğurulması, düşük ve yüksek enerjili $3d$ orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır.



9.1 Dört soğurma spektrumundan hangisinin yakuta ait olduğunu belirtiniz.



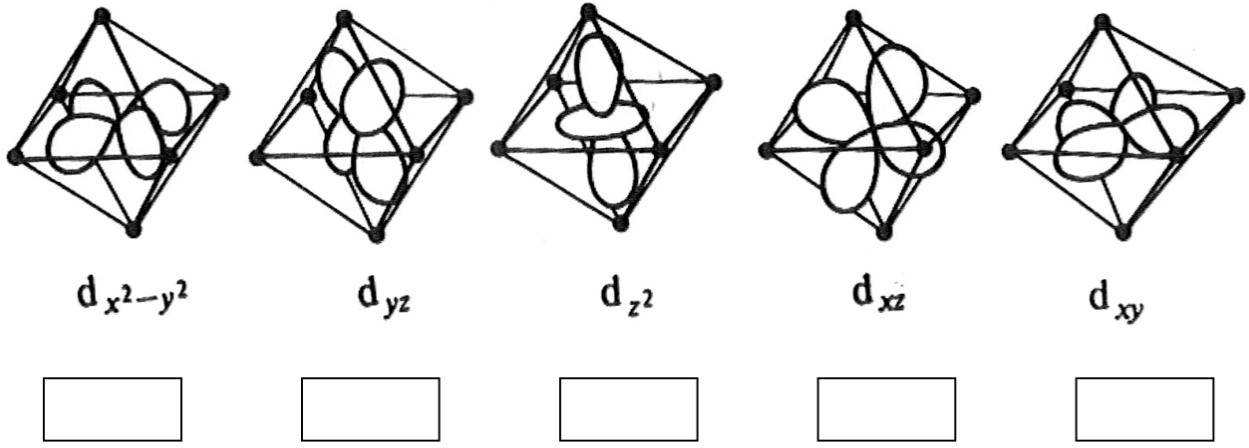
Şekil 1

Yakut lazerlerinde kullanılan çubuk, uzunluğu 15.2 cm ve çapı 1.15 cm olan bir silindirdir. Cr^{3+} iyonlarının miktarı kütlece %0.050'dir. Al_2O_3 'ün yoğunluğu 4.05 g cm^{-3} 'tür. Cr'un atom kütlesi = 52 u. ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

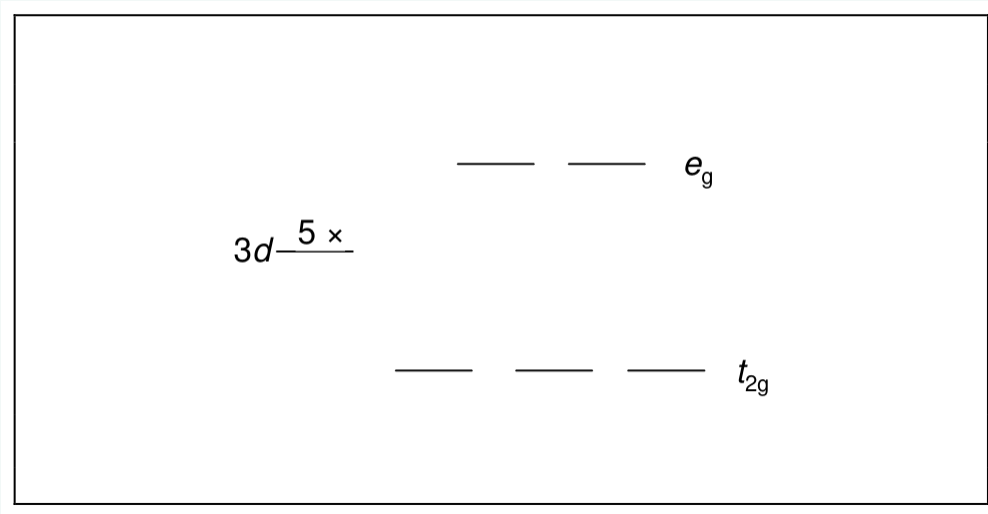
9.2 Bu lazer çubuğunda kaç tane Cr^{3+} iyonu bulunduğunu hesaplayınız.

Yakutlarda Cr^{3+} iyonları, bir oktahedron oluşturan 6 oksijen iyonu ile koordine olur. Beş $3d$ orbitalinin şekilleri aşağıda gösterilmiştir. Aşağıdaki kutuda, beş $3d$ orbitalinin düşük enerjili üç orbitalden oluşan bir gruba (t_{2g}) ve yüksek enerjili iki orbitalden oluşan bir gruba (e_g) ayrılması gösterilmektedir.

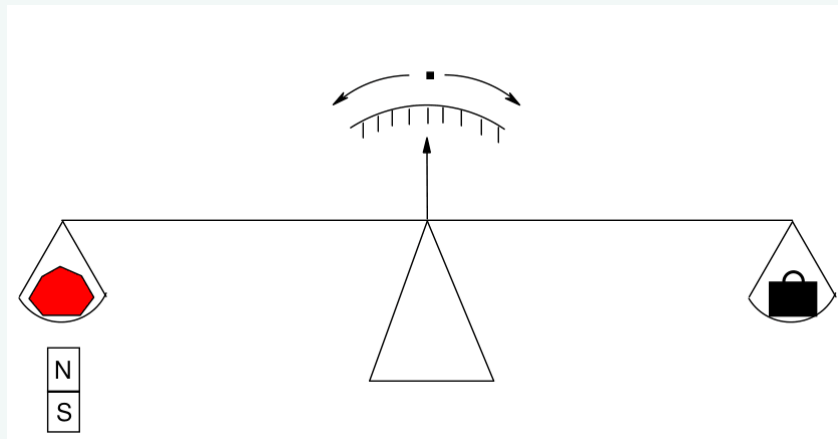
9.3 $3d$ orbitallerinden (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) hangilerinin t_{2g} grubuna, hangilerinin e_g grubuna ait olduğunu aşağıdaki kutularda belirtiniz.



9.4 Cr^{3+} 'ün en düşük enerjili durumunda, üç $3d$ elektronunun beş d orbitaline dağılımını ve manyetik spin momentlerinin yönünü oklarla belirtiniz.



Yakut, manyetik olmayan bir teraziye yerleştirilir. Terazi dengede iken (Şekil 2), yakutun bulunduğu kafenin tam altına bir mıknatıs yerleştirilir.



Şekil 2

9.5 Yakuta ne olacağını belirtiniz (doğru cevabı işaretleyiniz)

- ☐ Mıknatıs yakutu çeker (yakut aşağı hareket eder)
- ☐ Mıknatısın yakut üzerinde etkisi yoktur (yakut hareket etmez)

- ☐ Miknatıs yakutu iter (yakut yukarı hareket eder)
- ☐ Miknatıs yakut üzerinde salınımaya yol açan bir etki gösterir (yakut yukarı ve aşağı hareket eder)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **9.1: (4)** numaralı spektrum.
- **9.2:** 3.7×10^{20} krom(III) iyonu, Cr^{3+} , SMILES [Cr+3].
- **9.3:** $t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}; e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. Kutuları soldan sağa $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$ ile doldurunuz.
- **9.4:** $t_{2g}^3 e_g^0$: her t_{2g} orbitalinde bir elektron bulunur ve üçünün de spinleri paraleldir; her iki e_g orbitali boştur.
- **9.5: Miknatıs yakutu çeker (yakut aşağı hareket eder).**

Çözüm

9.1

Yakut, görünür bölgedeki diğer dalga boylarını kırmızı dalga boylarından daha güçlü soğurduğu için kırmızı görünür.

(4) numaralı spektrumda mor-mavi ve yeşil bölgelerde güçlü soğurma görülürken kırmızı bölgede, özellikle yaklaşık 650–750 nm aralığında, soğurma çok azdır. Bu nedenle kırmızı ışık daha çok geçirilir ve kristale kırmızı rengini verir. **(4)** numaralı spektrumun altındaki kutuyu işaretleyiniz.

9.2

Silindirik çubuğun hacmi şöyledir:

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

Verilen yoğunluk kullanılarak kütlesi şöyle bulunur:

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

Kromun kütle kesri şöyledir:

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

Dolayısıyla, ara hesaplamalarda ek basamaklar korunarak,

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Her bir krom(III) iyonu için verilen atom kütlesi kullanılarak,

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Böylece

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

Kromun kütle yüzdesi iki anlamlı basamakla verildiğinden,

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ krom(III) iyonu.}$$

9.3

Her krom(III) iyonu, Cr^{3+} ([Cr+3]), oktahedral bir düzende altı oksit iyonu, O^{2-} ([O-2]), çevrilidir. Tek tek iyonları gösteren bu SMILES gösterimleri, kristalin koordinasyon geometrisini kodlamaz.

Metal–oksijen doğrultuları Kartezyen eksenler olarak alındığında:

- d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri doğrudan çevredeki iyonlara yönelir. Bu orbitallerdeki elektronlar daha büyük elektrostatik itmeye maruz kalır; bu nedenle bu orbitaller yüksek enerjili e_g grubunu oluşturur.
- d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitalleri bu doğrultuların arasına yönelir. Daha az itmeye maruz kalırlar ve düşük enerjili t_{2g} grubunu oluştururlar.

Böylece,

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

Çizimler $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} sırasındadır; bu nedenle kutulara soldan sağa şunları yazınız:

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

Üç $3d$ elektronu, düşük enerjili üç t_{2g} orbitalini doldurur. Hund kuralına göre, eşleşme gerçekleşmeden önce eş enerjili orbitallerin her birine paralel spinli birer elektron yerleşir.

Bu nedenle temel durumdaki elektron yerleşimi şöyledir:

$$t_{2g}^3 e_g^0.$$

Cevap kâğıdındaki diyagramda, **alttaki üç t_{2g} çizgisinin her birine yukarı yönlü bir ok** koyunuz ve **üstteki iki e_g çizgisini de boş bırakınız**. Aşağı yönlü üç ok da eşdeğer zıt yönelimi ifade eder.

Eşleşmemiş üç elektron vardır ve toplam spin şöyledir:

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

Eşleşmemiş üç elektron, krom(III) merkezlerine paramanyetik özellik kazandırır. Soruda öngörülen yaklaşıma göre yakut, bunun sonucunda mıknatısın yakınındaki daha güçlü manyetik alana doğru çekilir.

Mıknatıs yakutun altında olduğundan, manyetik kuvvet aşağı yönlüdür. İlk seçeneği işaretleyiniz:

Mıknatıs yakutu çeker (yakut aşağı hareket eder).

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

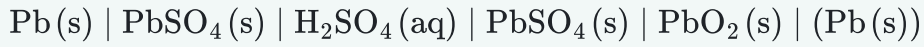
Soru 10: Araç Çekiş Aküleri

İçten yanmalı motor kullanan araçların yol açtığı kirliliğe ilişkin kaygıların artması nedeniyle, aküyle çalışan elektrikli araçların (EV) önümüzdeki 50 yıl içinde giderek yaygınlaşması beklenmektedir. Elektrikli araçların günümüzde ticari açıdan sınırlı başarı göstermesinin nedeni, akülerin performans ve maliyet özelliklerinin geleneksel tahrik sistemlerine sahip araçlarınkıyla karşılaştırılabilir düzeyde olması gerekliliğidir.

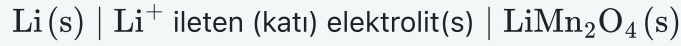
Kurşun-asit aküler, araçlarda ve çekiş uygulamalarında taşınabilir güç kaynakları olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Verimli biçimde yeniden şarj edilebilen bir kurşun-asit akünün enerji yoğunluğu 45 Wh/kg'dır.

Elektrikli araç akülerinin günümüzdeki gelişiminde, uzun vadede en umut verici çözüm, yeniden şarj edilebilen hafif lityum-iyon aküdür. Bu tür aküler dünya çapında yoğun biçimde araştırılmakta olup güneş pillerinden elde edilen elektriğin depolanması için de umut vadetmektedir. Ağırlıkları, bir kurşun-asit akünün ağırlığının 1/3'üdür. Negatif elektrot olarak lityum kullanılır. Lityumun özgül kapasitesi ve elektrot potansiyeli yüksektir. Yaygın bir pozitif elektrot malzemesi, çevreye zararsız spinel tipi LiMn_2O_4 'tür. Spinel yapısı, tetrahedral boşluklardaki lityum iyonları ve oktahedral boşluklardaki mangan iyonları tarafından kararlı hâle getirilen, kübik sıkı paketlenmiş oksit iyonlarından oluşan bir matris içerir. LiMn_2O_4 'te mangan iyonlarının yarısının yükseltgenme basamağı +3, diğer yarısının ise +4'tür.

Bir kurşun-asit akü aşağıdaki gibi gösterilir:



Bir lityum akü aşağıdaki gibi gösterilir:



Deşarj sırasında araya girme ürünü $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ oluşur. Akünün şarj edilmesiyle Li(s) ve LiMn_2O_4 ürünleri elde edilir.

10.1 Kurşun-asit akünün deşarjı sırasında elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeleri yazınız.

10.2 Lityum-iyon akünün deşarjı sırasında elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeleri yazınız.

10.3 LiMn_2O_4 'ün spinel yapısındaki lityum iyonlarının ve mangan iyonlarının koordinasyon sayılarını belirtiniz.

1000 kg kütleli tipik bir aile otomobilinin 50 km yol alması için en az 5 kWh enerji gerekir; bu, yaklaşık 5.0 litre veya 3.78 kg benzin tüketimine karşılık gelir. Bu geleneksel otomobilin benzin deposunun hacmi 50 L'dir. Deponun ağırlığı 10 kg'dır. Yakıt tüketimi 10 km L^{-1} 'dir.

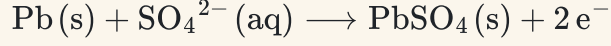
10.4 Benzin deposunun, **(a)** kurşun-asit akü ve **(b)** lityum akü kullanan bir elektrikli araçta eşdeğer bir aküyle değiştirilmesi durumunda otomobilin ağırlığındaki artışı hesaplayınız. Her durumda motor veriminin aynı olduğunu varsayınız. Şunları hesaplayınız:

(a) Kurşun-asit akülü otomobilin ağırlığındaki artış.

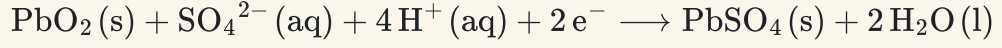
(b) Lityum akülü otomobilin ağırlığındaki artış.

Cevaplar

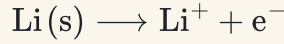
- **10.1** Negatif elektrot (anot):



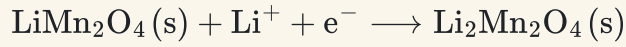
Pozitif elektrot (katot):



- **10.2** Negatif elektrot (anot):



Pozitif elektrot (katot):



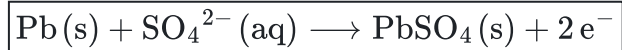
- **10.3** Lityum iyonları: **4**, tetrahedral koordinasyon. Mangan iyonları: **6**, oktahedral koordinasyon.
- **10.4(a)** Nominal minimum kütle artışı: yaklaşık 1.1×10^3 kg; hesaplama 1063.3 ... kg sonucunu verir.
- **10.4(b)** Nominal minimum kütle artışı: yaklaşık 3.2×10^2 kg; hesaplama 322.6 ... kg sonucunu verir.

Çözüm

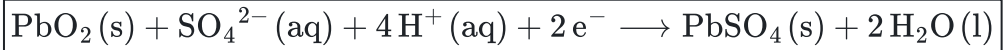
10.1 — Kurşun-asit akü

Deşarj sırasında negatif elektrotta yükseltgenme, pozitif elektrotta ise indirgenme gerçekleşir.

Negatif elektrotta kurşun metali, 0 yükseltgenme basamağından +2'ye yükseltgenir. Sülfatla birleşerek katı kurşun(II) sülfat oluşturur:



Pozitif elektrotta kurşun(IV) oksitteki kurşun +4'ten +2'ye indirgenir ve burada da kurşun(II) sülfat oluşur. Oksijen su ile, hidrojen ise hidrojen iyonları ile denkleştirilir:



Her yarı tepkimede iki elektron aktarılır. Bunların toplanmasıyla, sülfürik asit kullanılarak yazılan toplam deşarj tepkimesi elde edilir:



Burada kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdadır:

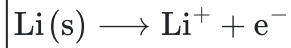
Tür	Adı	SMILES
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
H^+	Hidrojen iyonu (proton)	[H+]

Tür	Adı	SMILES
H ₂ O	Su	O
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O

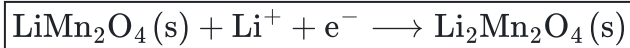
Sulu çözeltideki hidrojen iyonu gösterimi, solvatlanmış bir protonu temsil eder. Metalik ve kristal elektrot malzemeleri, örgüleri moleküler SMILES gösterimleriyle belirtilmeyen yaygın yapılara sahiptir.

10.2 — Lityum akü

Negatif elektrotta lityum metali, bir elektron vererek lityum iyonuna yükseltgenir:



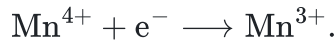
Lityum iyonu katı elektrolitten geçer. Pozitif elektrotta, lityum iyonunun yapıya girmesi ve elektron alınması, lityum mangan oksidi belirtilen araya girme ürününe dönüştürür:



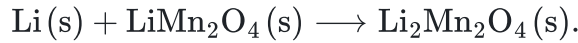
İndirgenmeyi belirlemek için yük nötrlüğünden yararlanılır. Lityum +1 ve oksijen –2 alındığında, manganın yükseltgenme basamaklarının toplamı şöyledir:

$$\begin{aligned}\text{LiMn}_2\text{O}_4 : & \quad 8 - 1 = 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : & \quad 8 - 2 = 6.\end{aligned}$$

Böylece başlangıçtaki mangan(III)/mangan(IV) çifti, iki mangan(III) merkezine dönüşür. Formül birimi başına bir elektron alınır; biçimsel olarak:



Dolayısıyla toplam deşarj tepkimesi şöyledir:



İyonlar; lityum iyonu, Li^+ , [Li+]; mangan(III) iyonu, Mn^{3+} , [Mn+3]; ve mangan(IV) iyonu, Mn^{4+} , [Mn+4] şeklindedir. Mangan iyonları oksit örgüsü içindeki konumları işgal eder; bu SMILES gösterimleri iyonların biçimsel yüklerini belirtir, ancak bu örgüyü tanımlamaz.

10.3 — Koordinasyon sayıları

Koordinasyon sayısı, bir katyonun çevresindeki en yakın komşu oksit iyonlarının sayısıdır. Oksit iyonunun, O^{2-} , SMILES gösterimi [O-2]'dir.

- Lityum iyonları **tetrahedral boşlukları** işgal eder: her birinin en yakın komşuları, bir tetrahedronun köşelerinde bulunan dört oksit iyonudur. Dolayısıyla,

$$\text{CN}(\text{Li}^+) = 4.$$

- Mangan iyonları **oktahedral boşlukları** işgal eder: her birinin en yakın komşuları, bir oktahedronun köşelerinde bulunan altı oksit iyonudur. Dolayısıyla,

$$\text{CN}(\text{Mn}^{3+}) = \text{CN}(\text{Mn}^{4+}) = 6.$$

Bu koordinasyon geometrileri kristal yapının özellikleridir ve tek tek iyonların SMILES gösterimleriyle ifade edilmez.

10.4 — Araç kütlesindeki artış

Eşdeğer bir akü, dolu bir benzin deposuyla elde edilen menzile için gereken enerjiyi sağlamalıdır:

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

Belirtilen minimum enerji gereksinimi kullanıldığında,

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}}(500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

Dolu depodaki benzinin kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

Deponun ve içindeki yakıtın değiştirilmesiyle uzaklaştırılan kütle şöyledir:

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

Buna göre,

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

Verimlerin eşit olduğu varsayımı, bağıl verim için ek bir düzeltme gerektirmez. Hesaplama belirtilen enerji tüketimi kullanılır; soruda, araç kütlesi arttıkça bu tüketimi düzeltmek için herhangi bir bağıntı verilmemiştir.

10.4(a) — Kurşun-asit akü

Enerji yoğunluğu 45 Wh kg^{-1} olduğundan,

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}.$$

10.4(b) — Lityum akü

Aynı miktarda enerji depolandığında, lityum akünün kütlesi kurşun-asit akünün kütlesinin üçte biridir:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}.$$

Bunlar nominal minimum tahminlerdir; çünkü belirtilen enerji gereksinimi 50 km başına "en az" 5 kWh'dir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.