

Ligevægtslov

Koncentrationer

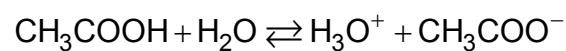
Formelle molære koncentrationer vil vi betegne med C .

Aktuelle (reelle) molære koncentrationer vil vi betegne med c eller med $[]$.

I en 0,100 mol/L opløsning af en svag syre i vand er $C_{\text{HA}} = 0,100 \text{ mol/L} > c_{\text{HA}} = [\text{HA}]$.

Dette skyldes at noget af syren dissocieres.

Tynd vandig opløsning af eddikesyre



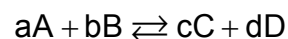
Der gælder

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

hvor K er en konstant, ved konstant temperatur.

K er reaktionens ligevægtskonstant.

For en kemisk reaktion af typen

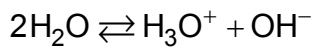


udsiger ligevægtsloven

$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

K afhænger normalt af temperaturen.

(Har vi med ioner at gøre, og er koncentrationerne passende store, bør man korrigere koncentrationer til "aktiviteter").



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \text{ ved } 25^\circ\text{C}$$

Hvad med $[\text{H}_2\text{O}]$?

Koncentrationen af vand i en tynd opløsning er praktisk talt den samme som i rent vand, dvs en konstant.

Generelt gælder for stofmængden, n , massen, m , molarmassen, M , densitet (massefylde), ρ , og koncentration:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

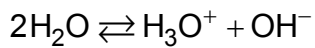
$$C = \frac{n}{V}$$

For et rent stof, som fx vand gælder:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Ved 25°C gælder

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,99707 \text{ g/mL}}{18,015 \text{ g/mol}} = 5,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol/mL} = 55,3 \text{ mol/L}$$

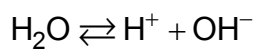


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

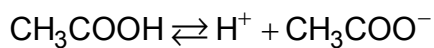
$$K_W = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

ved 25 °C

Vi vil fremover skrive



$[\text{H}^+]$ vil fremover betegne det samme som $[\text{H}_3\text{O}^+]$

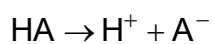


$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

K_A kaldes eddikesyrens syrekonstant.

$K_A = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ for eddikesyre.

Opløsning af en stærk monoprot syre HA, med koncentration C



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C$$

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{\text{mol/L}} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{\text{M}} = \text{pC}$$

Opgave

Hvad er pH i 1 mM opløsning af HCl?

$$\text{pH} = -\log \frac{0,001\text{M}}{\text{M}} = -\log 10^{-3} = 3$$

Husk:

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

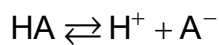
$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log \frac{1}{10^3} = \log 10^{-3} = -3$$

$$\log \frac{10^2}{10^6} = \log 10^{-4} = -4$$

$$\log \frac{10^2}{10^{-6}} = \log 10^8 = 8$$

Opløsning af en svag syre HA, med koncentration C.



$$K_A = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

brøkdelen af syren, der er dissocieret kaldes α .

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Eksempel

$$K_A = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$C = 10^{-1} \text{ M} \quad \text{pC} = 1,0 \quad \alpha = 0,01$$

$$C = 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pC} = 3,0 \quad \alpha = 0,1$$

$$C = 10^{-5} \text{ M} \quad \text{pC} = 5,0 \quad \alpha = 0,7$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

$$pC = -\log \frac{C}{M} \ll pK_A \text{ svarende til } C \gg K_A \Rightarrow [H^+] \ll C$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$pK_A = -\log \frac{K_A}{M} = -2 \log \frac{[H^+]}{M} + \log \frac{C}{M}$$

$$pH = \frac{pK_A + pC}{2}$$

for $pC > pK_A$ anvendes $pH = pC$

for $pC < pK_A$ anvendes $pH = \frac{pK_A + pC}{2}$

Baser

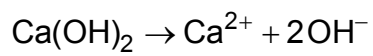
Stærk base som fx NaOH og KOH med molær koncentration C.



$$\text{pOH} = \text{pC}$$

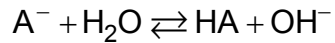
$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pC}$$

Opløsning af calciumhydroxyd med koncentration C



$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \text{p}(2\text{C})$$

Andre monoprote baser, A^- , med molær koncentration C



$$K_B = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{\text{C} - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C} - [\text{OH}^-]}$$

$$\text{pC} < \text{pK}_B = -\log \frac{K_B}{M} \Rightarrow$$

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C} - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C}}$$

$$\text{pK}_B = 2\text{pOH} - \text{pC}$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{pK}_B + \text{pC}}{2}$$

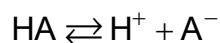
for $\text{pC} > \text{pK}_B$ anvendes $\text{pOH} = \text{pC}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Sammenhæng mellem syrekonstanter og basekonstanter.

I enhver opløsning, der indeholder en syre, HA, vil der også være noget af dens korresponderende base, A^- . Tilsvarende vil der i en opløsning der indeholder noget A^- , også være noget af HA, dette kan naturligvis være yderst lidt.

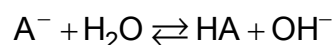
Følgende ligevægte vil være opfyldt i sådanne opløsninger:



med ligevægtskonstanten

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

og



med ligevægtskonstanten

$$K_B = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

For produktet $K_A \cdot K_B$ finder vi:

$$K_A \cdot K_B = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

eller

$$pK_A + pK_B = pK_W$$

Kender man fx en syrekonstant, kan man let beregne den tilsvarende basekonstant. Det er derfor, man i tabelværker normalt kun opgiver syrekonstanterne.

Blanding af svag syre og dens korresponderende base

HA og A^- med de formelle koncentrationer C_{HA} og C_{A^-} .

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-]$$

$$[A^-] = C_{A^-} + [H^+] - [OH^-]$$

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot (C_{A^-} + [H^+] - [OH^-])}{(C_{HA} - [H^+] + [OH^-])}$$

Dette er ligevægtsloven.

Er koncentrationerne C_{HA} og C_{A^-}

begge meget større end $[H^+]$ og $[OH^-]$

$$K_A \approx \frac{[H^+] \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \text{BUFFERLIGNING}$$

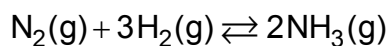
Ved ligevægt gælder generelt uanset hvilken pH-værdi opløsningen har:

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Dette er ligevægtsloven på logaritmisk form.

Denne ligning er korrekt bortset fra, at der er anvendt aktuelle koncentrationer og ikke aktiviteter.

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH - pK_A}$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

$$p_i V = n_i RT$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}$$

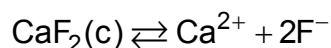
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot RT \cdot (RT)^3}{(RT)^2 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_c = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot (RT)^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p \equiv \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

Ligevægte hvori der indgår krystallinsk stof

Vi ser på en vandig mættet opløsning af calciumfluorid



ligevægtskonstanten bliver

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2}{[\text{CaF}_{2(\text{s})}]}$$

Da koncentrationen i et fast stof er en konstant indregnes den i ligevægtskonstanten. Vi får da

$$K_s \equiv K \cdot [\text{CaF}_{2(\text{s})}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

K_s kaldes for opløselighedsproduktet.

I Kemiske Data tabel 13 findes værdier for en del væsentlige opløselighedsprodukter, dog udtrykt ved tilsvarende pK_s -værdier.

$$pK_s \equiv -\log \frac{K_s}{\text{enhed af } K_s}$$

For calciumfluorid findes ved 25 °C $pK_s = 10,4$

Lad os beregne opløseligheden af calciumfluorid i vand ved 25 °C.

$$[F^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}]$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot (2 \cdot [Ca^{2+}])^2 = 4 \cdot [Ca^{2+}]^3 = 10^{-10,4} M^3$$

$$[Ca^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-4} M$$

Vi ser på en opløsning, der er mættet med calciumfluorid. Opløsningen indeholder også

$CaCl_2$. $[Ca^{2+}] = 10^{-2} M$. Find $[F^-]$.

$$[F^-]^2 = \frac{10^{-pK_s}}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-10,4}}{10^{-2}} = 10^{-8,4}$$

$$[F^-] = 10^{-4,2} M = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$

Opløsning af et krystallinsk stof i en opløsning, der indeholder en af ionerne i det krystallinske stof

Vi ser på en opløsning af CaF_2 i en 0,1 M opløsning af NaF. Opløseligheden af CaF_2 i denne opløsning benævnes X. Vi får da

$$[\text{Ca}^{2+}] = X$$

$$[\text{F}^-] = (0,1\text{M} + 2X)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = X \cdot (0,1\text{M} + 2X)^2 = 10^{-10,4} \text{ M}^3$$

Vi antager

$$2X \ll 0,1 \text{ M}$$

$$X \cdot (0,1\text{M})^2 = 10^{-10,4} \text{ M}^3$$

hvoraf vi får

$$X = 10^{-8,4} \text{ M} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Vor tilnærmede løsning giver os den maksimale værdi af X. Denne værdi opfylder betingelsen: $2X \ll 0,1 \text{ M}$

Vi har dermed fundet en god løsning.

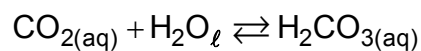
Ved kemiske reaktioner er det normalt kun et meget begrænset antal molekyler eller ioner, der mødes i reaktionsøjeblikket. Når der dannes calciumhydroxylapatit-krystaller $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, er der ikke 9 deltagere i et kæmpe reaktionsknald.

Men der gælder

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_s = 10^{-pK_s} \text{ M}^9 = 10^{-58,3} \text{ M}^9 = 5 \cdot 10^{-59} \text{ M}^9$$

Ligevægt mellem CO_2 i vand og H_2CO_3



$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{aq}}$ er proportional med $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$

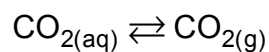
Man anvender lettest totalconcentrationen af CO_2 :

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] \equiv [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{aq}}$$

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = 10^{-6,37} \text{ M}$$

$$pK_{A1} = 6,37$$

Ligevægt mellem CO_2 i gasfase og i vand



$$k' = \frac{p_{\text{CO}_2(\text{g})}}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \Rightarrow p_{\text{CO}_2(\text{aq})} = k' \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$$

k' kaldes Henrys konstant.

$$k' = 3.00 \frac{\text{MPa} \cdot \text{L}}{\text{mol}}$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} = 10^{-6.37} M$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{p_{CO_2} / k'}$$

$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-] \text{ MPa}}{0.33 \cdot p_{CO_2} \text{ mol/L}} \quad 25^\circ C$$

$$\frac{\text{MPa}}{\text{mol/L}} = \frac{\text{kPa}}{\text{mmol/L}}$$

$$pH = 6,37 + \log \frac{[HCO_3^-] / \text{mM}}{0,33 \cdot p_{CO_2} / \text{kPa}}$$

Ved fysiologiske betingelser, ionstyrke 0,15 mol/L, temp. 37 °C

$$pH = 6.1 + \log \frac{[HCO_3^-] / \text{mM}}{0.23 \cdot p_{CO_2} / \text{kPa}}$$

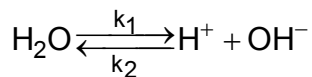
Normalt arterielt blod:

$$[HCO_3^-] = 24 \text{ mM} \quad p_{CO_2} = 5,3 \text{ kPa}$$

svarende til:

$$[CO_{2(aq)}] = 0,23 \cdot 5,3 \text{ mM} = 1,2 \text{ mM}$$

Oprindeligt kom man frem til ligevægtsloven ved at se på frem og tilbagegående elementarreaktioner som fx



$$v_{\rightarrow} = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$v_{\leftarrow} = k_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 1,4 \cdot 10^{11} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Ved ligevægt ændres koncentrationer sig ikke. Dette betyder at

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}.$$

At koncentrationer ikke ændrer sig betyder ikke, at der ikke sker noget.

Man har fundet at middellevetiden for et vandmolekyle er ca. 10^{-3} s. H_3O^+ ionen har tilsvarende en middellevetid på ca. 10^{-12} s.

Ligevægt:

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}] = k_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Ved 25 °C fås

$$K = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{1,4 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_W \equiv K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

LOGARITME– ABC

(udfyldes alene på grundlag af hovedregning!)

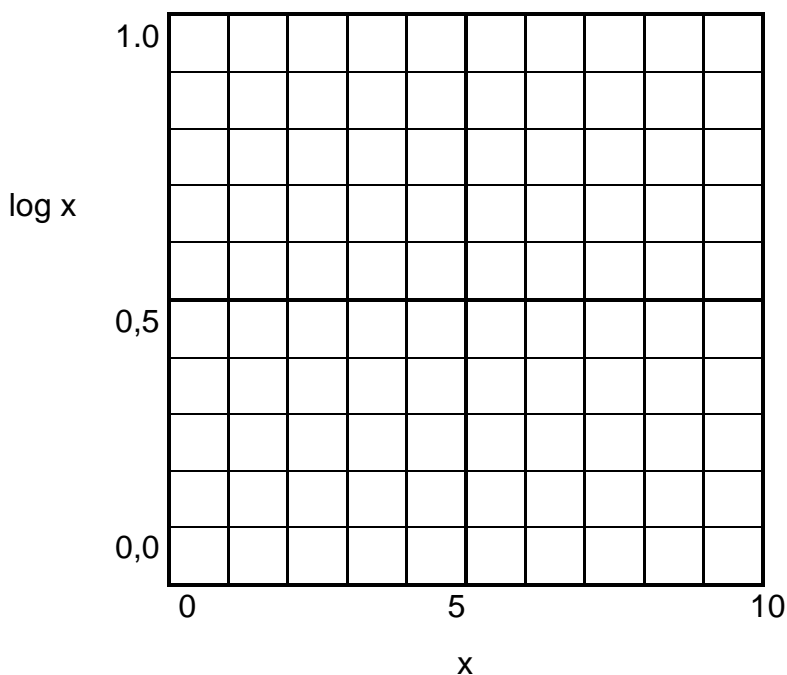
$100 = 10^2$; $\log 100 = 2$ $0,1 = 10^{-1}$; $\log 0,1 = -1$ $10 = 10^1$ $1 = 10^0$	$\log 1000 =$ $0,0001 =$ $\log 0,0001 =$ $\log 10 =$ $\log 1 =$ $\log \frac{1}{10^7} =$ $\log \frac{1}{10^{-5}} =$
$10^2 \cdot 10^3 = 10^5$ $\log 10^5 = \log 10^2 + \log 10^3$ $\log 10^3 = \log 10^5 - \log 10^2$ $A^2 = A \cdot A$ $2^5 = 32$; $2^{10} = (2^5)^2$ $2^{10} \approx 10^{3,0}$	$10^{10} \cdot 10^{15} =$ $10^8/10^5 =$ $\log(A \cdot B) =$ $\log(A / B) =$ $\log A^2 =$ $2^{10} =$ $\log 2^{10} \approx$
$\log 2^{10} = 10 \log 2$ $2 \cdot 2 = 4$ $5 = 10/2$; $\log 5 = 1 - 0,30 = 0,70$ $\log 2 \cdot 10^5 = 5 + \log 2 = 5,30$ $\log 4 \cdot 10^{-6} = -6 + 0,60 = -5,4$ $10^{5,30} = 2 \cdot 10^5$	$\log 2 =$ (2 decimaler) $\log 4 =$ $2,5 = 10/4$; $\log 2,5 =$ $\log 2,5 \cdot 10^{10} =$ $\log 5 \cdot 10^{-2} =$ $10^{3,7} =$; $10^{-2,6} =$
<p>A = rent tal;</p> $pA \equiv -\log A = \log \frac{1}{A}$ $p 10^5 = -5$ $p 10^{-8} = 8$ $p 2 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,30 = 4,70$	$p 1000 =$ $p 10^{-2} =$ $p 0,1 =$ $p 5 \cdot 10^{-3} =$ $p 0,02 =$

<p>C = koncentration:</p> $pC = -\log \frac{C}{\text{mol/L}}$ <p>C = 0,001 mol/L</p> <p>pC = 3</p>	<p>C = 1 M; pC =</p> <p>C = 10⁻⁸ M; pC =</p> <p>C = 2 · 10⁻³ M; pC =</p>
--	--

<p>C = 25 mmol/L</p> $\frac{C}{\text{mol/L}} = \frac{25 \text{ mmol/L}}{1000 \text{ mmol/L}}$ $= 2,5 \cdot 10^{-2};$ <p>pC = 2 - 0,40 = 1,60</p>	<p>C = 10 mol/L; pC =</p> <p>C = 5 mmol/L; pC =</p> <p>C = 400 mol/m³; pC =</p>
--	--

<p>8 = 2³</p> <p>log 80 ≈ log 81 = log 9² = 2 log 9</p> <p>7 · 7 = 49 ≈ 50</p>	<p>log 8 =</p> <p>log 80 =</p> <p>log 9 =</p> <p>log 3 =</p> <p>log 6 =</p> <p>log 50 = log 7 =</p> <p>log 2,5 =</p> <p>log 1,5 =</p> <p>log 3 · 10⁻⁵ =</p> <p>log 1/700 =</p>
--	--

x	log x
1	
1,5	
2	
2,5	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	



Lommeregneren

De fleste - eller alle - bruger lommeregner (LR) ved tentamen, og det sker, at nogle har vanskeligheder, fordi de ikke kender deres LR godt nok. Nedenstående øvelser m.m. kan forhåbentlig hjælpe lidt på dette forhold.

I tentamenopgaverne kan der forekomme følgende regningsarter: Addition, subtraktion, multiplikation, division, brug af eksponentialfunktion og logaritmefunktion - og kombination af disse, herunder udregning af sammensatte udtryk og løsning af ligninger. Man skal kunne udføre følgende operationer: tage reciprok-værdi ($1/x$), kvadratrods (\sqrt{x}) og potens (y^x), regne med procent (%), promille(‰) og eksponentiel notation (tal på formen $a \cdot 10^n$, $n =$ et helt tal), samt anvende parenteser.

Der vil ikke forekomme trigonometriske eller statistiske beregninger, eller opgaver, hvor der er nogen væsentlig fordel ved at bruge LR's eventuelle hukommelser.

De fleste LR giver resultaterne med op til otte cifre, men tre til fire cifre i de afleverede svar vil i næsten alle tilfælde være nok, og man bør øve sig i at skønne, hvad der er rimeligt.

I det følgende vises i nogle tilfælde displayets ("lystavlens") angivelse i firkantet parentes, fx [2 03], dvs. $2 \cdot 10^3$.

Prøv at gennemregne nedenstående øvelser, selv om de forekommer nok så elementære, som hovedregning betragtet. Der skal nok dukke nogle overraskelser eller problemer op, når man prøver at udføre dem på en LR, som man ikke er fortrolig med.

Bemærk, at på de fleste lommeregnere bruges et \times for "gange", \div for "divideret med" og $.$ som decimaltegn.

De forskellige lommeregnere - undertiden dem fra samme firma - skal betjenes forskelligt, så også af denne grund er det nødvendigt at udføre øvelserne på sin LR - det er ikke nok at gennemlæse teksten.

1a) $1 + 2 + 3 = 6$

1b) $1 + 10 + 100 = 111$

1c) $500 - 600 = -100$

1d) $-500 + 600 = 100$

1e) $1 - 2 + 3 - 4 = -2$

1f) $1 - (2 + 3 - 4) = 0$

1g) $2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 = 384$

1h) $12,3 \cdot 4,5 = 55,35$

2a) $20 : 5$ (eller $20 \div 5$) = 4

2g) $10 : (5 / 2) = 4$

2b) $408 : 12 = 34$

2h) $12 \cdot \frac{5}{4} = 15$

2c) $1 : 0,5 = 2$

2i) $2 : \frac{1}{3} = 6$

2d) $1 : 3 = 0,3333$

(indtastes $1 \div 3 =$ eller $3 \ 1/x =$)

2j) $12 : \frac{4}{5} = 15$

2e) $2 : 3 \cdot 4 : 5 \cdot 6 = 3,2$

2k) $22 \frac{1}{7} = 22 \frac{1}{7} = 22,142857$

2f) $2 : (3 \cdot 4 : (5 \cdot 6)) = 5$

2l) $\pi : \frac{22}{7} = 0,999598$

"Procent" betyder som bekendt "per hundrede", hvilket i regnestykker er det samme som "hundreddele".

3a) 1 % af 350 er $350/100 = 3,50$

3b) 0,2 % af 1,5 er $1,5 \cdot 0,2/100 = 0,003$

3c) 1 ‰ af 3210 er 3,21 eller 3,210

3d) 0,8 ‰ af 70 kg er $70 \cdot 0,8 / 1000 = 0,056$ kg eller 56 g

3e) $100 + 10 \% = 100 \cdot (1 + 0,10) = 110$

3f) $110 - 10 \% = 110 \cdot (1 - 0,10) = 99$

3g) $(300 + 5 \%) + 5 \% = 300 \cdot 1,05^2 = 330,75$ (ikke 330,00 !)

3h) Den procentdel, 7,8 udgør af 3456 er $7,8 \cdot 100/3456 = 0,2257$

3i) Den procentdel, 17 udgør af 117 er 14,5299

4a) Skriv tallet 123456 og lad LR skrive det om til eksponentiel notation (tast EE eller EE =), og derefter til almindelig skrivemåde igen (INV EE eller INV EE = , afhængigt af lommeregneren):

$123456 = 1,23456 \cdot 10^5$ [1.23456 05] = 123456

4b) $10^4 \cdot 10^6 = 10^{10}$ [1 10]

4c) $3 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^6 = 1,5 \cdot 10^{11}$ [1.5 11]

4d) Indtast $2,5 \cdot 10^{-4}$ (2.5 EE +/- 4), lad LR omskrive det til almindelig notation, og tag endelig reciprok-værdien (tast 1/x): [2.5 -04] = 0,00025; $1/0,00025 = 4000$

Ved indtastning af tal i eksponentiel notation kan man komme ud for overraskelser. Indtaster man 2 EE 3 får man $2 \cdot 10^3$, og tilsvarende giver 1 EE 3 resultatet 10^3 . Men taster man blot EE 3, så er det ikke til at vide, hvad der sker. Forskellige LR giver 1) 10^3 2) 3 og 3) 0 (!). - Hvad giver din LR?

En anden fejlkilde er at indtaste fx 10^5 som 10 EE 5. Det giver $10 \cdot 10^5 = 10^6$. – Men det kan man vist ikke bebrejde sin LR!

5a) $10 + 1000 = 1010$

6a) $8,3 \cdot \ln 2 = 5,75$

5b) $10^1 + 10^3 = 1,01 \cdot 10^3$

6b) $\ln(1,234 \cdot 5,678) = 1,947$

5c) $1/10 + 10^{-3} = 1,01 \cdot 10^{-1}$

6c) $e^5 = \exp(5) = 148,41$

5d) $2^3 = 8$

6d) $\exp(\ln 117) = 117$

5e) $2^{1/3} = 1,2599$

6e) $\ln[\exp(6 \cdot 7 \cdot 8)] = 336$

5f) $6,37^{0,275} = 1,6639$

6f) $5,6 \cdot e^{-7,8} = 2,2945 \cdot 10^{-3}$

5g) $2^{-1} = 0,5$

6g) $8,314 \cdot 298,15 \cdot (\ln(200/(2 \cdot 2))) \cdot 10^{-3} = 9,697$

5h) $\sqrt{(10)} = 3,162$

6h) $\log(5 \cdot 10^{-6}) = -5,30$

5i) $10^{1/2} = 3,162$

(Hvordan reagerer din LR på 1 EE 0.5?)

6i) $10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5}$

5j) $(-10)^{1/3} = -2,1544$

6j) $\log(10^{30} \cdot 10^{40} \cdot 10^{50}) = 120$

5k) $\ln 2 = 0,693$

6k) $5,5 \cdot 10^{50} \cdot 6,6 \cdot 10^{60} = 3,63 \cdot 10^{111}$

7a) Gennemsnittet, eller middelværdien af 3,1, 4,2 og 2,3 er 3,2

7b) $1/(1/3 + 1/6) = 2;$

7c) $e^2 + e^3 = 27,5;$

7d) $e^2 \cdot e^3 = 148,4$

7e) $\exp[(76000 - 8500)/(8,3 \cdot 300)] = 5,9 \cdot 10^{11}$

7f) $\frac{12,34 - 56,78}{0,02850 + 1} = -43,21$

7g) $(4\pi / 3)r^3 = 100 \text{ mm}^3 \Rightarrow r = 2,88 \text{ mm}$

7h) $-0,512 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}} = -0,374$

7i) $9,25 + \log \frac{0,025}{0,125} = 8,55$

7j) $6,1 + \log \frac{35}{0,23 \cdot 8,5} = 7,35$

7k) $1,345 + \frac{0,06015}{4} \log \frac{0,20 \cdot (10^{-3})^4}{0,050 \cdot 0,10} = 1,189$

7l) $8,314 \cdot \frac{4,60 - 1,70}{1/273 - 1/313} = 51506$

7m) $\frac{\ln 3,00 \cdot 10^{-4} - \ln 7,00 \cdot 10^{-6}}{1/250 - 1/300} = 5,637 \cdot 10^3$

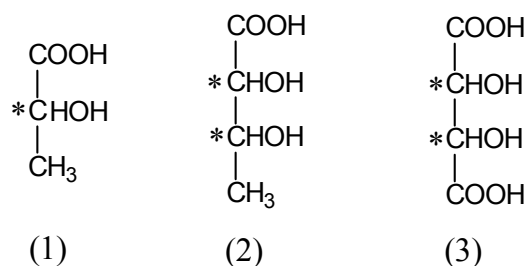
Tillæg til Organisk Kemi

DIASTEREOMERI, MESOFORM

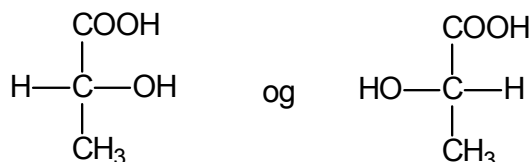
Hvis to eller flere forbindelser har samme konstitutionsformel men forskellig rumlig opbygning, konfiguration, taler man om stereoisomeri. De pågældende forbindelser siges at være stereoisomere.

To molekyler, hvis konfiguration er hinandens spejlbillede, men som ikke er kongruente, altså ikke kan bringes til at dække hinanden, siges at være enantiomere (spejlbilledisomere). Fænomenet betegnes enantiomeri (spejlbilledisomeri). Et molekyle, som er forskelligt fra sit spejlbillede, kaldes chiralt. Forekomsten af chirale molekyler skyldes oftest tilstedeværelsen af ét eller flere asymmetriske carbonatomer. Et asymmetrisk C-atom er et C-atom, hvortil der er bundet fire forskellige grupper eller atomer; C-atomets fire σ -bindinger bliver dermed forskellige.

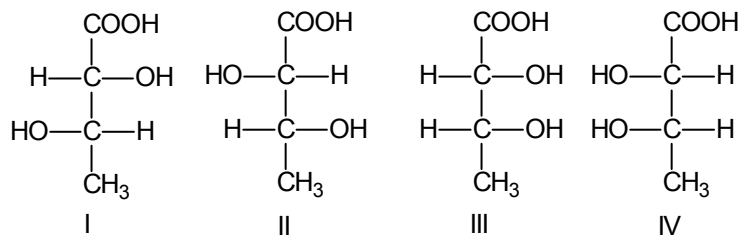
2-Hydroxypropansyre (mælkesyre), (1), har ét asymmetrisk C-atom, 2,3-dihydroxybutansyre, (2), og 2,3-dihydroxybutandisyre (vinsyre), (3), har to asymmetriske C-atomer. De asymmetriske C-atomer er angivet ved *:



Konfigurationen af chirale molekyler kan angives ved hjælp af Fischer-projektionsformler. For mælkesyre bliver der tale om to enantiomere svarende til projektionsformlerne

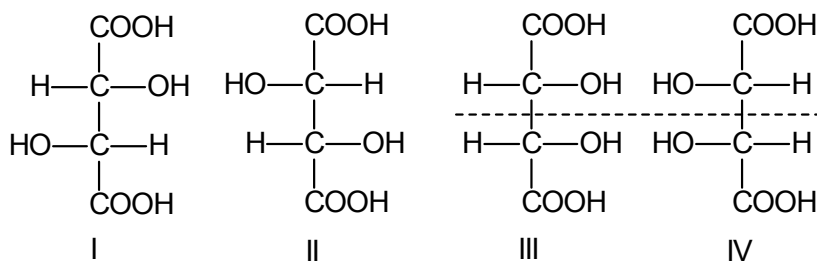


idet C-kæden normalt skrives lodret med den mest oxiderede gruppe (her -COOH) foroven. Vandrette bindinger peger ud fra og lodrette bindinger ind bag papirets plan. For 2,3-dihydroxybutansyre bliver der fire forskellige Fischer-projektionsformler:



I og II er enantiomere. Det samme gælder III og IV. Sammenligner man I og III, I og IV, II og III og II og IV, er de ikke hinandens spejlbillede. De kaldes diastereomere. De fire isomere kan kombineres til 4 diastereomere par.

For vinsyre har man analogt:



Det ses imidlertid, at III og IV er identiske, da man ved at rotere fx III 180 ° i tegneplanen kan bringe den til at dække IV, dvs de er kongruente. Der er altså i dette tilfælde kun tre stereoisomere. Dette skyldes, at III (og IV) har et symmetriplan (angivet ved den stiplede linie). I og II er enantiomere, mens III er en såkaldt mesoform (meso-vinsyre).

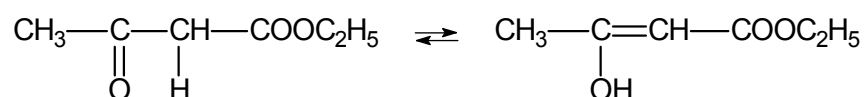
Ifølge de seneste stereokemiske vedtægter defineres diastereomere molekyler som stereoisomere, der ikke er enantiomere. Efter denne definition er vinsyren I og III (og II og III) diastereomere. Tidligere blev sådanne stereoisomere, hvoraf mindst én er optisk aktiv, kaldt optisk isomere. Definitionen medfører også, at cis-trans-isomere bliver omfattet af begrebet diastereomeri.

OMLEJRING, TAUTOMERI

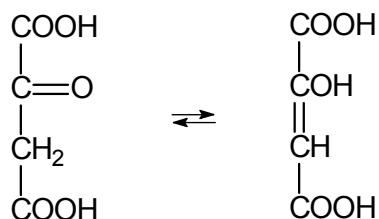
Der er her tale om en speciel reaktionstype, hvor reaktionen finder sted inden for selve molekylet, idet der derved dannes en forbindelse, som er isomer med den oprindelige. Er der tale om flytning af et atom samt bindinger, kaldes omlejringen en tautomer omlejring eller blot tautomeri, og de to forbindelser benævnes tautomere former eller blot

tautomere. Omløjringen foregår ofte kinetisk så let ved stuetemperatur, at man får en ligevægtsblanding, hvor to (eller flere) former er til stede.

En vigtig type tautomeri er oxo/enol-tautomerien, hvor der ved omløjringen sker en flytning af et H-atom samt bindinger (egentlig en flytning af en proton H^+ og elektroner). Et eksempel herpå er omløjringen af aceteddikesyreethylester (3-oxobutansyreethylester) til enolformen (3-hydroxy-2-butensyreethylester):



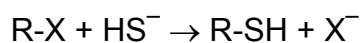
I ovennævnte ligevægtsblanding forekommer ved stuetemperatur ca. 93% på oxoformen og ca. 7% på enolformen. Et andet eksempel er omdannelsen af oxaleddikesyre (2-oxobutandisyre) til enolformen (2-hydroxy-2-butendisyre):



I dette tilfælde ligger ligevægten forskudt til gunst for enolformen.

ORGANISKE SVOVLFORBINDELSER

Svarende til alkoholer findes der thioalkoholer, dvs forbindelser af typen R-SH. Thioalkoholer lugter ikke godt. Alifatiske thiolter kan dannes ved reaktionen:

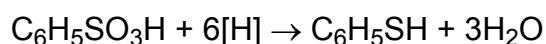


hvor X^- er en halogenion. Thioler er svage syrer med pK-værdier 11 - 12.

Thioestere som R-CO-S-R hydrolyseres lettere end almindelige estere.

-SH gruppen danner ikke hydrogenbindinger som -OH grupper. Af de simple thioler er kun methanthiol og ethanthiol vandopløselige.

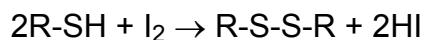
Aromatiske thioler kan dannes ved reduktion af tilsvarende sulfonsyrer:



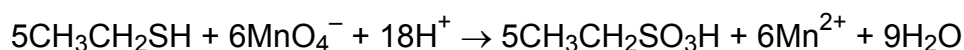
hvor [H] symboliserer et reduktionsækvivalent.

Sulfosyrer har pK-værdier omkring 2, mens sulfatesterer som fx $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ er stærke syrer.

Thioalkoholer kan oxideres. Med svage oxidationsmidler som fx iod, I_2 , fås disulfider,

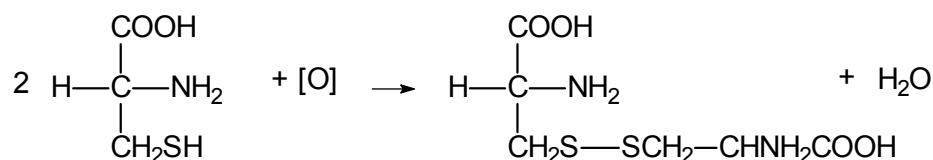


Med stærke oxidationsmidler fx Cl_2 , HNO_3 eller MnO_4^- fås en sulfosyre:



i dette tilfælde ethansulfosyre. Omvendt kan disulfider og sulfosyrer reduceres til thioalkoholer.

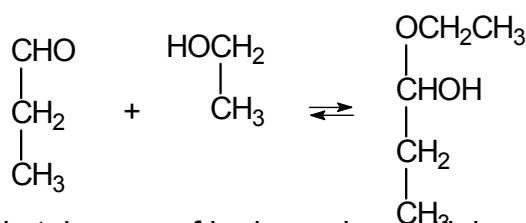
Især oxidationen af thioalkoholer til disulfider og disses reduktion har biokemisk interesse, fx dannelse af disulfidbroen i cystin.



hvor $[\text{O}]$ symboliserer to oxidationsækvivalenter.

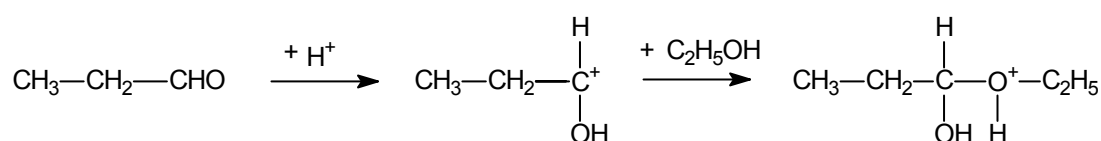
DERIVATER AF OXOFORBINDELSER

Oxoforbindelser (aldehyder og ketoner) kan reagere med alkoholer (men ikke med phenoler) under dannelse af halvacetaler og acetaler. Reagerer fx ét molekyle propanal med ét molekyle ethanol fås en halvacetal:

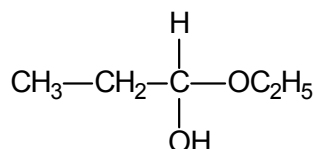


Reaktionen katalyseres af hydrogenioner. Halvacetaler kan i reglen ikke isoleres fra ligevægtsblandingen, da de normalt er ustabile (spaltes til oxoforbindelsen og alkoholen).

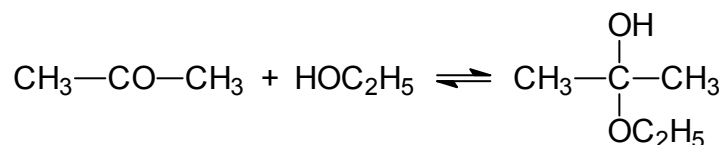
Mekanismen for dannelsen af halvacetaler er følgende:



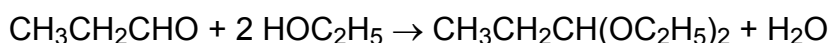
som ved fraspaltning af en proton bliver til



Er oxoforbindelsen en keton, fx propanon, bliver reaktionen

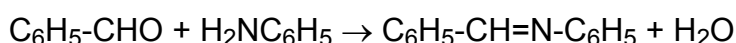


Er der overskud af alkoholen i reaktionsblandingen dannes der en acetal, idet halvacetals OH-gruppe reagerer med alkoholen under fraspaltning af et molekyle vand. Den samlede reaktion bliver derfor med propanal som eksempel



Reaktionen mellem en halvacetal og en alkohol er en kondensationsreaktion, hvorved der fraspaltes vand. En kondensationsreaktion kan være en additionsreaktion efterfulgt af en elimination eller en substitutionsreaktion efterfulgt af en elimination. Normalt er det små molekyler som vand, alkohol eller hydrogenhalogenid, der elimineres.

Oxoforbindelser kan endvidere reagere med stoffer, der indeholder aminogruppen $-\text{NH}_2$ under fraspaltning af H_2O og dannelse af iminer, $>\text{C}=\text{N}-$. Ved reaktion mellem benzencarbaldehyd (benzaldehyd) og benzenamin (anilin)



fås benzalanilin, idet gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$ kaldes benzal. Reaktionsproduktet mellem en aromatisk amin og en oxoforbindelse kaldes en Schiff'sk base. I biologien bruges navnet ofte om iminer generelt. I biologiske systemer spiller iminer en væsentlig rolle fx ved omdannelse af aminosyrer til ketosyrer og omvendt.

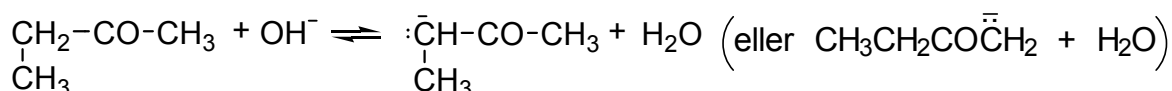
INDUKTIV EFFEKT

Ligesom man kan tale om atomers elektronegativitet, kan man også tale om elektronegativiteten af grupper. Den effekt, hvorved polariseringen af en binding i et molekyle ændres ved substitution af H-atomer med andre atomer eller grupper, benævnes induk-

tiv effekt. Den er en ren elektrostatisk effekt og aftager derfor med 2. potens af afstanden. Ud fra pK_A -værdier for α -substituerede carboxylsyrer har man kunnet opstille en rækkefølge for substitutters elektronegativitet. (Se Kemiske Data, 5. udgave, tabel 37).

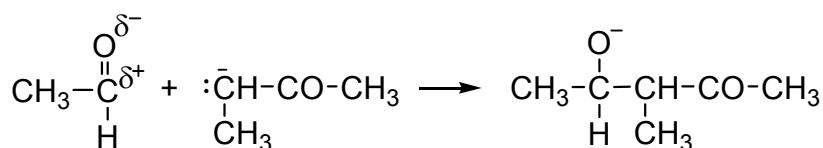
"AKTIVT HYDROGEN", ALDOLDANNELSE

I oxoforbindelser udøver oxogruppen =O en stærk induktiv effekt på H bundet til nabo-C-atomerne, således at et H-atom i stærkt basisk væske (fort. NaOH) kan fraspaltes som H^+ under dannelse af en carbanion, fx

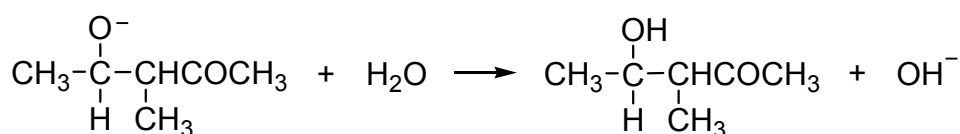


H-atomer, der er bundet til et C-atom, og som på grund af induktiv effekt kan fraspaltes som H^+ bl.a. i basisk opløsning, betegnes ofte "aktivt hydrogen". Carbanionen, fx

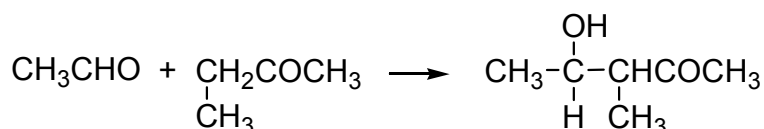
$\begin{array}{c} \text{:}\bar{\text{C}}\text{HCOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ vil kunne reagere med et andet molekyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ eller med et molekyle af en helt anden oxoforbindelse fx ethanal, CH_3CHO :



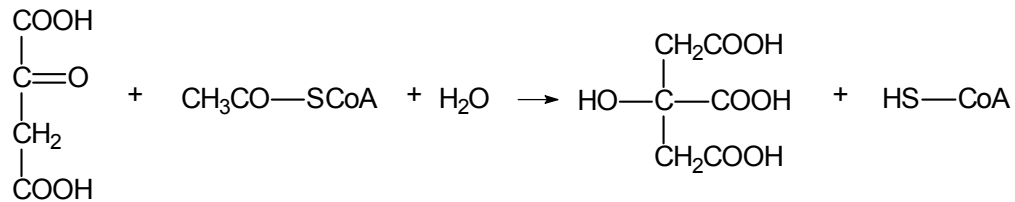
under dannelse af en alkoholation, som derefter reagerer med et molekyle vand under optagelse af en proton:



Totalreaktionen bliver derfor



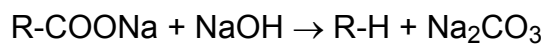
Reaktionen kaldes aldoldannelse (aldolkondensation). Aldoldannelsen spiller en stor rolle i biologien. I den såkaldte citratcyklus, som består af otte koblede reaktioner, reagerer 2-oxobutandisyre (oxaleddikesyre) i det første reaktionstrin med acetylcoenzym A, $\text{CH}_3\text{CO-SCoA}$, (en thioester af ethansyre, eddikesyre, med thioalkoholen coenzym A, HS-CoA):



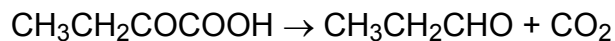
hvorved der dannes citronsyre, når den dannede thioester hydrolyseres. Det skal bemærkes, at da pH er i nærheden af 7, er det mere korrekt at skrive $-\text{COO}^-$ i stedet for $-\text{COOH}$.

CARBOXYLSYRER, DECARBOXYLERING, CARBOXYLERING

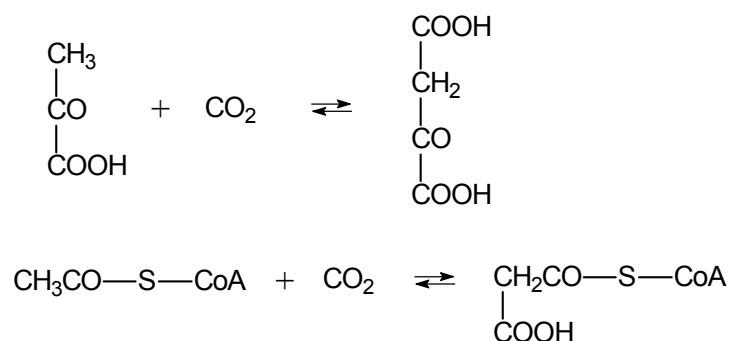
Når natriumsaltet af en carboxylsyre opvarmes med natriumhydroxyd, dannes der natriumkarbonat, idet syren decarboxyleres



Decarboxyleringsprocessen spiller en vigtig biologisk rolle. Processen finder normalt kun sted, når der er en stærk elektronegativ gruppe nær syregruppen, ofte er det 2-oxosyre eventuelt 3-oxosyre, der decarboxyleres. Med 2-oxobutansyre som eksempel får vi



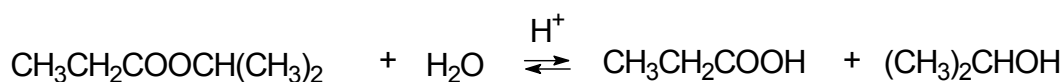
Den omvendte proces finder også sted in vivo. Fx kan pyrodruesyre og acetylcoenzym A optage carbondioxid



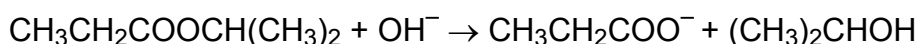
CARBOXYLSYREDERIVATER

Carboxylsyrederivaterne, $\text{R}-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$, hvor X er Cl, OCOR, SR, OR og NH₂ (eventuelt HNR eller NR₂) svarende til henholdsvis syrechlorid, syreanhydrid, thioestere, estere og amider (eventuelt N-alkyl-, eller N,N-dialkyl-substituerede amider), reagerer alle med vand under hydrolyse:

Der dannes derved carboxylsyre og henholdsvis HCl, carboxylsyre, thioalkohol, alkohol og ammoniak (eventuelt en primær eller en sekundær amin). De fleste af hydrolyserne katalyseres af både hydrogenioner og hydroxidioner. Ved den sure esterhydrolyse dannes carboxylsyre og alkohol. Med isopropylpropanoat som eksempel bliver reaktionsligningen

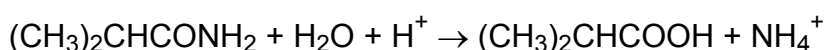


idet der dannes propansyre og 2-propanol. Reaktionen er reversibel, og der indstiller sig en ligevægt, hvor de tre organiske forbindelser findes i ligevægtsblandingen i sammenlignelige mængder. Den basiske esterhydrolyse forløber derimod helt til ende:

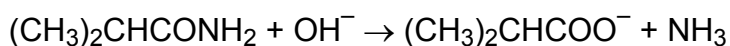


idet der dannes propanoation og 2-propanol.

For amidhydrolysen i sur opløsning fås med 2-methylpropanamid (amidet af isosmørsyre) som eksempel:



d.v.s. der dannes 2-methylpropansyre og ammoniumion. I basisk opløsning fås tilsvarende



idet man her får dannet 2-methylpropanoat og ammoniak.

CARBOXYLSYREDERIVATERS REAKTIVITET

Man har (erfaringsmæssigt) kunnet opstille en rækkefølge for carboxylsyrederivaternes relative reaktivitet med nukleofile reagenser. Hvis reagentet er vand fås således for derivaternes hydrolysehastighed under i øvrigt ens betingelser:

syrehalogenid > syreanhydrid > thioester > ester > amid

idet syrechloriderne reagerer næsten eksplosivt med vand i en stærkt eksoterm reaktion, mens hydrolysen af amidene kræver opvarmning og normalt en katalysator.

AMIDGRUPPENS STRUKTUR

Amider er i modsætning til aminer aprot. Dette skyldes at nitrogenatomets ensomme elektronpar indgår i en delokaliseret elektronsky, der omslutter $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{N} \end{array}$. I amidgruppen er C og N atomerne begge sp^2 -hybridiserede. Dette har stor betydning for amiders struktur. I eksemplet nedenfor kommer de med fedt skrevne atomer til at ligge i samme plan: **CH₃CONHCH₂CH₃**.

I proteiner er grundenhederne aminosyrer, fx $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (eller skrevet på anden måde $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), som har reageret således, at en aminogruppe sammen med en syregruppe har dannet en amidgruppe, fx $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$.

Ved hydrolyse er det bindingen mellem N og CO, der brydes; bindingen mellem N og CH₂ brydes ikke.

URINSTOF OG GUANIDIN

Ved biologisk nedbrydning af proteiner dannes der bl.a. urinstof, $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, som er kulsyrens diamid. (Urinstof var det første organiske stof, der blev fremstillet ud fra uorganiske forbindelser. Wöhler inddampede i 1828 en opløsning af ammoniumcyanat, hvorved urinstof fremkom:



Urinstof er praktisk talt aprot, $\text{pK}_B \approx 19,8$. Dette skyldes delokalisering af π - elektroner. Delokaliseringen medfører, at molekylet er plant, begge N-atomer og C-atomet bliver sp^2 -hybridiserede.

Urinstof danner dog salte med stærke syrer. Nitratet er tungtopløseligt. I disse salte er protonen bundet til O-atomet; den positive ladning bliver på grund af delokaliseringen fordelt på O-atomet og de to N-atomer. Saltet kan skrives som:



Guanidin, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ er som urinstof et plant molekyle, men i modsætning til urinstof er guanidin en stærk base. Dette skyldes at guanidiniumionen (den korresponderende syre), $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, stabiliseres ved en øget elektrondelokalisering svarende til, at ionen er helt symmetrisk.

MONOSACCHARIDER

Nogle monosaccharider har en cyklisk halvacetal eller halvketal form. Er ringen seks-leddet, kaldes den en pyranosering; er ringen fem-leddet, kaldes den en furanosering. Ved reduktion af en aldo- eller ketohexose fås en hexitol (en af de mulige hexan-1,2,3,4,5,6-hexoler). Hexitoler navngives ved at erstatte endelsen –ose i carbohydratets navn med –itol. Ved reduktion af glucose fås altså glucitol.

Ved oxidation af en aldohexose kan såvel aldehydgruppen som den primære alkohol-gruppe oxideres. Oxideres aldehydgruppen, uden at den primære alkoholgruppe oxideres, fås en polyhydroxycarboxylsyre, hvis navn dannes ved at erstatte endelsen –ose med –onsyre. Glucose oxideres på denne måde til gluconsyre.

Oxideres både aldehydgruppen og den primære alkohol til carboxylsyregrupper, fås en polyhydroxy-dicarboxylsyre, som navngives ved at erstatte endelse -ose med –arsyre. Glucose kan derfor oxideres til glucarsyre.

In vivo kan den primære alkoholgruppe i glucose oxideres uden at aldehydgruppen oxideres. Herved fås en oxosyre, hvis navn dannes ved at erstatte endelsen –ose med –uronsyre. Glucose kan på denne måde oxideres til glucuronsyre.