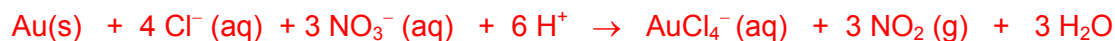


små opgaver

Guld kan opløses i en blanding af saltsyre og salpetersyre (kongevand) idet der dannes tetrachloroauratjoner og nitrogendioxid.

1a

Opskriv et afstemt reaktionsskema for denne proces



Et mineral bestående af chrom, jern og oxygen har sammensætningen¹:

$w(\text{Cr}) = 46,5 \%$; $w(\text{Fe}) = 24,9 \%$ og resten er oxygen.

1b

Bestem den empiriske formel for dette mineral

pr 100 g mineral:

$$n(\text{Cr}) = 46,5/52 = 0,894 \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}) = 24,9/55,85 = 0,446 \text{ mol}$$

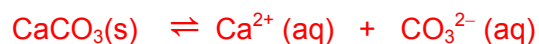
$$n(\text{O}) = 28,6/16,00 = 1,788 \text{ mol}$$

Forholdet er 2:1:4 altså FeCr_2O_4

Opløselighedsproduktet for calcit CaCO_3 har værdien $K_o = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$.

1c

Opskriv skemaet for den kemiske reaktion der har K_o som ligevægtskonstant og bestem opløseligheden af calcit i vand (i enheden M)

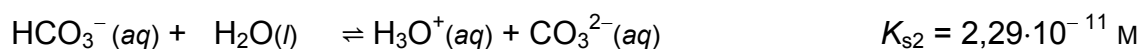
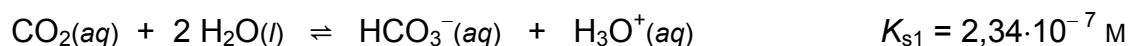


$$s = [\text{Ca}^{2+}] = (K_{sp})^{1/2} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Carbondioxid

I hele denne opgave er vand mættet med CO_2 med den formelle koncentration $c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 0,0752 \text{ M}$.

I dette vand optræder følgende ligevægte:



¹ w kaldes også masseprocent

2a

Beregn pH og $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ i denne opløsning, der ses bort fra andet protolysetrin.

HINT: $[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = c(\text{CO}_2(\text{aq}))$

$$K_{s1} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = x^2 / (0,0752 \text{ M} - x) \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+] = 0,000133 \text{ M}, \text{ pH} = 3,88 \text{ og } [\text{CO}_2] = 0,0751 \text{ M}$$

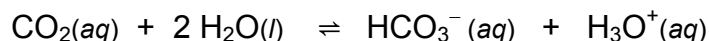
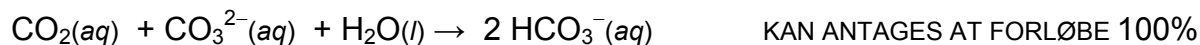
2b

Beregn $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i en opløsning af 0,0100 M NaHCO_3 der er mættet med CO_2 (se bort fra vands autoprotolyse).

$$K_{s1} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = x \cdot 0,0100 \text{ M} / 0,0751 \text{ M} \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+] = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

I en 0,0100 M opløsning af Na_2CO_3 , der er mættet med CO_2 , optræder reaktionerne:

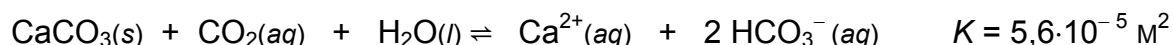
**2c**

Beregn pH i opløsningen (se bort fra vands autoprotolyse)

$$K_{s1} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = x \cdot 0,0200 \text{ M} / 0,0751 \text{ M} \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+] = 8,80 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,06$$

Når vand mættet med CO_2 siver ned gennem et lag calcit CaCO_3 indstiller der sig følgende ligevægt:

**2d**

Opskriv ligevægtsbetingelsen K for denne reaktion

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_2] = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$$

2e

Beregn $[\text{Ca}^{2+}]$

$$2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow$$

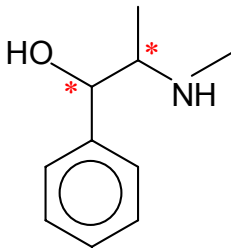
$$4 [\text{Ca}^{2+}]^3 / 0,0751 \text{ M} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 \Rightarrow$$

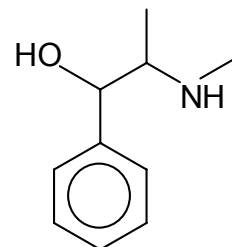
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Ephedrin

Ephedrin anvendes medicinsk i snue-, astma- og kredsløbs-midler, fordi det virker kontraherende på blodkar, forøger blodtrykket og udvider bronchieerne. Det kan udvindes af en række vækster (ephedra arterne), men behovet er så stort at det må fremstilles industrielt.

Illustrationen viser ephedrins strukturformel.

3a Angiv sumformlen for ephedrin $C_{10}H_{15}NO$	3b Markér chirale atomer med * 
--	---



Den i naturen forekommende aktive isomer af ephedrin er L-ephedrin. Ved den industrielle produktion fås som produkt en racemisk blanding af L-ephedrin og D-ephedrin. Denne blanding får lov at reagere med en syre som L-mandelsyre, $C_6H_5-CHOH-COOH$ og danne et salt.

3c Anfør strukturformler for jonerne i dette salt $C_6H_5-CHOH-CH(CH_3)-NH_2^+-CH_3$ $C_6H_5-CHOH-COO^-$
--

I ethanol er opløseligheden af D-ephedrin-L-mandelat er meget mindre end opløseligheden af L-ephedrin-L-mandelat, hvilket udnyttes til at separere de to salte.

3d Hvordan kan man udvinde L-ephedrin af L-ephedrin-L-mandelat ? fx ved tilsætning af en stærk base

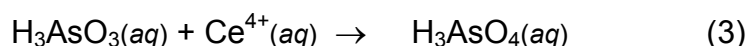
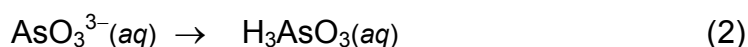
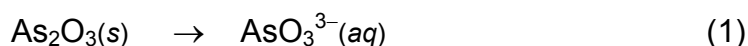
Arsenik

Arsen(III)oxid er næsten uopløselig i vand, men opløses let i basisk miljø under dannelse af arsenitjoner, AsO_3^{3-} . Gøres opløsningen derefter sur dannes der arsensyring, H_3AsO_3 . I laboratoriet kan denne syre (sammen med en passende katalysator) anvendes til indstilling af en cerium(IV)opløsning med ferroin som indikator.

198 mg As_2O_3 opløses i 0,1 M NaOH, der tilsættes svovlsyre, katalysator, indikator og titreres med en cerium(IV)-opløsning.

Ved denne reaktion dannes der bla arsensyre, H_3AsO_4 . $V_{\text{ækv}}(\text{Ce}^{4+}) = 21,50 \text{ mL}$.

Følgende ufuldstændige oplysninger om reaktionerne er givet:



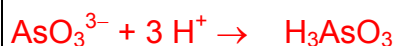
4a)

hvilke(t) af de tre skemaer sker der en oxidation eller en reduktion af arsen? Kort begrundelse.

(3) kun i dette skema optræder atomer der ændrer OT

4b

Gør de tre skemaer færdige og afstem dem



4c

Hvad var $[\text{Ce}^{4+}]$ i titratoren ?

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 2 \cdot n(\text{As}_2\text{O}_3) \quad \text{og} \quad n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Ce}^{4+});$$

$$\text{dvs} \quad 4 \cdot n(\text{As}_2\text{O}_3) = n(\text{Ce}^{4+})$$

$$4 \cdot (198 \text{ mg}) / (198 \text{ g/mol}) = (21,50 \text{ mL}) \cdot [\text{Ce}^{4+}]$$

$$[\text{Ce}^{4+}] \approx 0,186 \text{ M}$$

Et ukendt grundstof

Grundstoffet **A** blandes med grundstoffet fluor i stort overskud. Ophedning til 900 °C og trykket ca 10 bar bevirker dannelse af tre kemiske forbindelser: **B**, **C** og **D**. Disse er alle faste med smeltepunkter under 150 °C.

I **B** er $w(\text{F}) = 22,4\%$, i **C** er $w(\text{F}) = 36,7\%$ og i **D** er $w(\text{F}) = 46,5\%$.

450 mg **C** behandles med overskud af kviksølv hvorved der dannes 53,25 ml **A** (ved trykket 1,01 bar og temperaturen 25 °C) samt kviksølv(II)fluorid.

5a

Bestem den molare masse af **A** og angiv grundstoffets navn

$$1 \text{ C} + x \text{ Hg} \rightarrow x \text{ HgF}_2 \quad n(\text{A}) = p \cdot V / n \cdot T \approx 2,17 \text{ mmol}$$

$$\text{dvs } n(\text{C}) = \approx 2,17 \text{ mmol} = (450 \text{ mg}) / M(\text{C}) \quad \text{hvoraf } M(\text{C}) \approx 207,4 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{A}) = M(\text{C}) \cdot (1 - 36,7\%) \approx 131,3 \text{ g/mol} \quad \text{dvs } \text{A} = \text{Xe}$$

5b

Bestem de kemiske formler for **B**, **C** og **D**.

$$w(\text{F}) = x \cdot M(\text{F}) / (M(\text{Xe}) + x \cdot M(\text{F}))$$

EQUATION SOLVER giver $x = 2$ i **B**, $x = 4$ i **C** og $x = 6$ i **D**

$$\text{dvs } \text{B} = \text{XeF}_2; \text{ C} = \text{XeF}_4; \text{ D} = \text{XeF}_6$$

5c

Angiv forslag til strukturformler (inc eventuelle ensomme elektronpar) for **B** og **C** og angiv den rumlige form af molekylerne af **B** og **C**.

VSEPR modellen fortæller at XeF_2 er lineært og XeF_4 et plant kvadrat

Den oprindelige blanding af **B**, **C** og **D** hydrolyseres i vand.

Ved hydrolyse af **B** dannes der $\text{HF}(\text{aq})$, **A** samt $\text{O}_2(\text{g})$.

Ved hydrolyse af **C** dannes der **A** og $\text{O}_2(\text{g})$ i stofmængdeforholdet 4:3 samt $\text{AO}_3(\text{aq})$ og $\text{HF}(\text{aq})$.

Ved hydrolyse af **D** dannes der $\text{AO}_3(\text{aq})$ og $\text{HF}(\text{aq})$.

² w betegnes også masseprocent

³ 1,00 bar = 100 kPa.

5d

opskriv afstemte skemaer for hydrolysureaktionerne



Sammensætningen af blandingen af **B**, **C** og **D** bestemmes ved at udføre hydrolysen kvantitativt.

En mængde blanding gav 60,2 mL gas (ved temperaturen 290 K og trykket 1,00 bar).
Oxygenindholdet var i denne blanding: $\varphi(\text{O}_2) = 40,0\%$.⁴

Mængden af dannet **AO**₃ bestemmes ved en titrering med 0,100 M FeSO₄. I ækvivalenspunktet er $V(\text{FeSO}_4(\text{aq})) = 36,0 \text{ mL}$.

Ved titreringen oxideres jern(II) til jern(III) og **AO**₃ reduceres til **A**.

5e

Bestem blandingens sammensætning angivet som molbrøkerne $x(\text{B})$, $x(\text{C})$ og $x(\text{D})$.

$$n(\text{O}_2) + n(\text{Xe}) = (1,00 \cdot 60,2 / 0,0831 / 290) \text{ mmol} = 2,50 \text{ mmol};$$

$$\text{dvs } n(\text{O}_2) = 1 \text{ mmol og } n(\text{Xe}) = 1,5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{XeF}_2) + 4/6 \cdot n(\text{XeF}_4) = n(\text{Xe}) \quad \text{og} \quad \frac{1}{2} \cdot n(\text{XeF}_2) + 3/6 \cdot n(\text{XeF}_4) = n(\text{O}_2)$$

$$\text{heraf fås } n(\text{XeF}_2) = 0,50 \text{ mmol og } n(\text{XeF}_4) = 1,5 \text{ mmol}$$

$$6 \text{ Fe}^{2+} + 1 \text{ XeO}_3 \rightarrow 6 \text{ Fe}^{3+} + 1 \text{ Xe} \quad (\text{kun afstemt med relevante koefficienter})$$

$$n(\text{FeSO}_4) = 6 \cdot n(\text{XeO}_3)$$

$$n(\text{XeO}_3) = 0,6 \text{ mmol} = 2 \cdot n(\text{XeF}_4) + n(\text{XeF}_6); \quad n(\text{XeF}_6) = 0,1 \text{ mmol}$$

Isomeri

I denne opgave ses udelukkende på isomere cyklobutandicarboxylsyre med formlen C₄H₆(COOH)₂. Der findes forskellige strukturisomere cyklobutan-dicarboxylsyre.

6a

Tegn strukturformler for disse og angiv systematiske navne.

⁴ φ kaldes også volumenprocent

- Tegn konfigurationsformler for de tre cyklobutan-1,2-dicarboxylsyre (gengiv deres rumlige struktur). Anfør for hver enkelt den relative konfiguration (cis/trans).

6b

a	b	c
---	---	---

De tre stereoisomere cyklobutan-1,2-dicarboxylsyre sammenholdes to og to til i alt tre forskellige par.

6c

Hvilke af disse par er enantiomere og hvilke er diastereomere ? ⁵

De tre stereoisomere cyklobutan-1,2-dicarboxylsyre kan separeres fra hinanden ved kemiske reaktioner.

6d

giv et bud på hvorledes

Den absolutte konfiguration af én af de tre stereoisomere beskrives ved foran navnet at skrive (*R/S*)-.

⁵ Hvis to stereoisomere er *chirale* (dvs svarer til hinanden ligesom højre hånd svarer til venstre hånd) kaldes de for enantiomere.

To stereoisomere der ikke er enantiomere kaldes diastereoisomere.

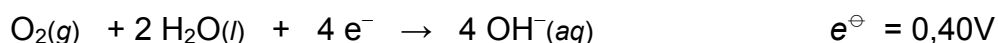
6e

Hvad betyder (R/S)- og hvilken af dine tegnede strukturer har denne konfiguration ?

Rust

Korrosion af metaller sker ved elektrokemiske processer.

Som bekendt ruster ubeskyttet jern, der er i kontakt med vand og luft. De første delreaktioner i dannelsen af rust er:

**7a**

Beregn standardcellepotentialet

$$E^{\ominus} = 0,40 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,84 \text{ V}$$

7b

Opskriv reaktionsskemaet for den strømgivende reaktion.

**7c**

Beregn ligevægtskonstanten K

$$\log K = z \cdot E^{\ominus} / 0,0592 \text{ V} \Rightarrow$$

$$K = 5,7 \cdot 10^{56} \text{ M}^6 \text{ bar}^{-1}$$

7d

Opskriv Nernst ligningen for reaktionen

$$E = E^{\ominus} - 0,0592 \text{ V} / 4 \cdot \log Q$$

I Fe-delen af dette element antages $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$.

I $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ -delen antages $pH = 9,0$ og $p(\text{O}_2) = 0,700 \text{ bar}$.

7e

Bestem cellens potential

$$E = 0,84 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} / 4 \cdot \log \{0,015^2 \cdot (10^{-5})^4 / 0,700\} = 1,19 \text{ V}$$

Aminosyrer

I DATAbogen side 133 står, at glycin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) protolysemæssigt kan karakteriseres ved: $\text{p}K_s(-\text{COOH}) = 2,35$ og $\text{p}K_s(-\text{NH}_3^+) = 9,87$.

8a

Hvad er pH i en opløsning af glycin hvis $c_{\text{glycin}} = 0,10 \text{ mol/L}$?

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot (2,35 + 9,87) = 6,11$$

8b

Opskriv skemaet for dannelse af dipeptidet glycylserin ud fra glycin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) og serin ($\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{-COOH}$) når det er carboxylsyren i glycin der deltager i reaktionen. I reaktionsskemaet skal anvendes strukturformler for aminosyrer og dipeptid.



For dannelse af et dipeptid ud fra aminosyrer er tilvæksten i standard gibbsenergi, dvs $\Delta G^\ominus$, ved alle relevante temperaturer positiv.

8c

Under hvilke forhold vil der da kunne dannes et sådant dipeptid?

reaktionen skal kobles sammen med en reaktion hvor $\Delta G^\ominus < 0$

Det isoelektriske punkt er den værdi af pH hvor aminosyren (eller dipeptidet, polypeptidet, proteinet osv) har den elektriske ladning nul.

8e

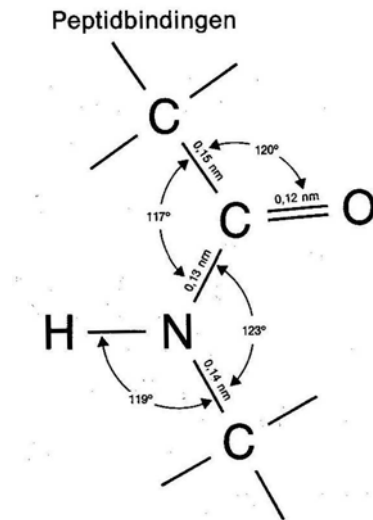
Vurder det isoelektriske punkt for det ovenfor dannede dipeptid ved anvendelse af relevante værdier af $\text{p}K_s$ fra DATAbogen.

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot (2,19 + 9,87) = 6,03$$

Peptidbindingen -CO-NH- dannet af de to aminosyrer er karakteriseret ved de på tegningen anførte vinkler og bindingsafstande.

Det er at forvente, at vinklen C-N-C skal være ca 109° .

Det viser sig derudover, at der ikke er den forventede "fri drejelighed" omkring C-N-aksen i dette molekyle, samt at molekylet altid har en trans-struktur (nærmest som illustreret på figuren).



8e

Forklar hvorfor man netop her kunne forvente en bindingsvinkel på omkring 109°

fx: N-atomet forventes at være sp^3 hybridiseret; dvs enkeltbindinger

8f

Forklar hvorfor der forventes "fri drejelighed" om denne akse; prøv også meget kort at give en forklaring på at det ikke er tilfældet

enkelbindinger har "fri drejelighed"

de faktisk observerede vinkler og afstande mellem atomerne fortæller at der ikke kan være en enkeltbinding mellem N-atomet og C-atomet

for at der kan optræde en dobbeltbinding må der ske en omlejring
dvs den forventede -CO-NH- sekvens må nok nærmere være -COH=N-

Alle naturligt forekommende aminosyrer er (bortset fra glycine) såkaldte L-aminosyrer.

8g

Hvad dækker L over?

fx: aminosyrerne har et chiralt center; de to former betegnes med henholdsvis L og D