

## 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 sammensætningen<sup>1</sup>:  
 $w(\text{Cr}) = 46,5 \%$ ;  $w(\text{Fe}) = 24,9 \%$  og resten er oxygen.

### 1b

Bestem den empiriske formel for dette mineral

pr 100 g mineral:

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

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

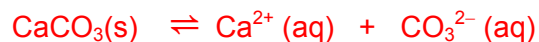
$$n(\text{O}) = 28,6/16,00 = 1,788 \text{ mol}$$

Forholdet er 2:1:4 altså  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Opløselighedsproduktet for calcit  $\text{CaCO}_3$  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)

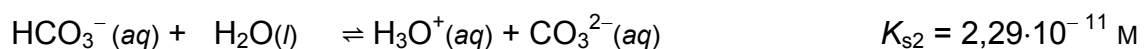
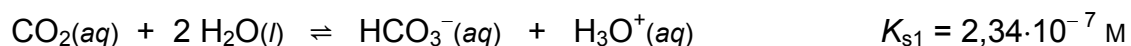


$$s = [\text{Ca}^{2+}] = (K_{sp})^{1/2} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

## Carbondioxid

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

I dette vand optræder følgende ligevægte:



<sup>1</sup> w kaldes også masseprocent

**2a**

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

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

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

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

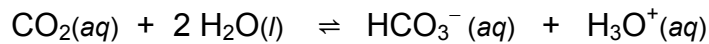
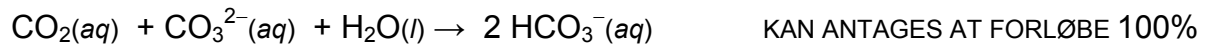
**2b**

Beregn  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  i en opløsning af 0,0100 M  $\text{NaHCO}_3$  der er mættet med  $\text{CO}_2$  (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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , der er mættet med  $\text{CO}_2$ , optræder reaktionerne:

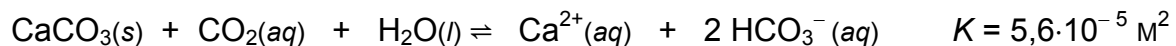
**2c**

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  $\text{CO}_2$  siver ned gennem et lag calcit  $\text{CaCO}_3$  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  $[\text{Ca}^{2+}]$

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

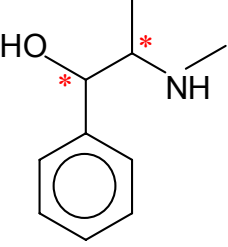
$$4 [\text{Ca}^{2+}]^3 / 0,0751 \text{ M} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 \Rightarrow$$

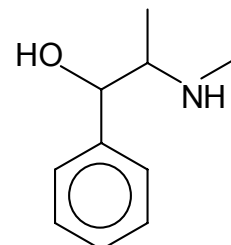
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

## 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.

<b>3a</b> Angiv sumformlen for ephedrin  $C_{10}H_{15}NO$	<b>3b</b> 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.

<b>3c</b> 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.

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

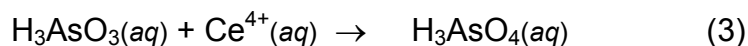
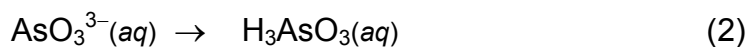
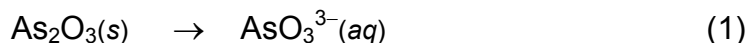
## Arsenik

Arsen(III)oxid er næsten uopløselig i vand, men opløses let i basisk miljø under dannelse af arsenitjoner,  $\text{AsO}_3^{3-}$ . Gøres opløsningen derefter sur dannes der arsensyrling,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . I laboratoriet kan denne syre (sammen med en passende katalysator) anvendes til indstilling af en cerium(IV)opløsning med ferroin som indikator.

198 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  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,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .  $V_{\text{ækv}}(\text{Ce}^{4+}) = 21,50 \text{ mL}$ .

Følgende ufuldstændige oplysninger om reaktionerne er givet:



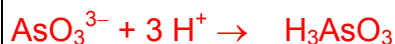
### 4a)

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  $w(\text{F}) = 22,4\%$ <sup>2</sup>, 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<sup>3</sup> og temperaturen 25 °C) samt kviksølv(II)fluorid.

### 5a

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

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

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

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

### 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  $\text{XeF}_2$  er lineært og  $\text{XeF}_4$  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  $\text{HF}(\text{aq})$ .

<sup>2</sup>  $w$  betegnes også masseprocent

<sup>3</sup> 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:  $\varphi(\text{O}_2) = 40,0\%$ .<sup>4</sup>

Mængden af dannet **AO**<sub>3</sub> bestemmes ved en titrering med 0,100 M FeSO<sub>4</sub>. I ækvivalenspunktet er  $V(\text{FeSO}_4(\text{aq})) = 36,0$  mL.

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

**5e**

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

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

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

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

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



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

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

**Isomeri**

I denne opgave ses udelukkende på isomere cyklobutandicarboxylsyrer med formlen C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(COOH)<sub>2</sub>. Der findes forskellige strukturisomere cyklobutan-dicarboxylsyrer.

**6a**

Tegn strukturformler for disse og angiv systematiske navne.

<sup>4</sup>  $\varphi$  kaldes også volumenprocent

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

### 6b

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

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

### 6c

Hvilke af disse par er enantiomere og hvilke er diastereomere ? <sup>5</sup>

De tre stereoisomere cyklobutan-1,2-dicarboxylsyreer 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*)-.

---

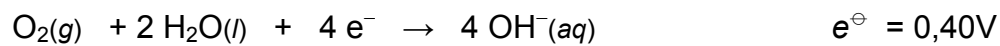
<sup>5</sup> Hvis to stereoisomere er *chirale* (dvs svarer til hinanden ligesom højre hånd svarer til venstre hånd) kaldes de for enantiomere. To stereoisomere der ikke er enantiomere kaldes diastereoisomere.

**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  $\text{pH} = 9,0$  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**

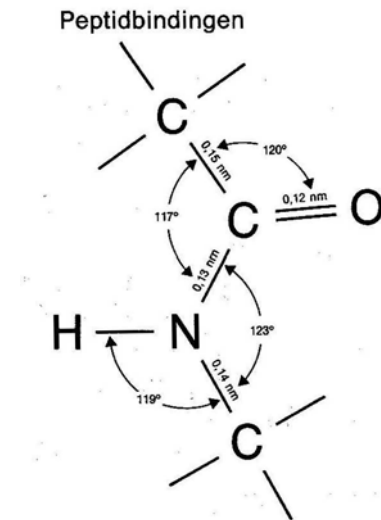
Vurder det isoelektriske punkt for det ovenfor dannede dipeptid ved anvendelse af relevante værdier af  $\text{p}K_s$  fra DATAbogen.

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

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 "frie 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

enkeltbindinger 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 glycin) såkaldte L-aminosyrer.

### 8g

Hvad dækker L over?

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