

Noter til kemi A-niveau

– Grundlæggende kemi til opgaveregning

2.0

Af Martin Sparre

Indhold

1	Kemiske ligevægte	3
1.1	En simpel kemisk ligevægt	3
1.2	Forskydning af ligevægte	3
1.3	Volumeændringer	4
2	Syrebaseteori	5
2.1	Grundlæggende definitioner og teori	5
2.2	pH	6
2.3	pOH	7
2.4	Vands autoprotolyse	7
2.5	pH-beregninger for syrer	8
2.6	pH-beregninger for baser	8
2.7	pH for amfolytter	9
2.8	Puffersystemer	10
2.9	Titration af mellemstærk syre	11
2.10	Titration med overskud af stærk base	11
2.11	Puffersystemer og reaktionsskemaer	12
3	Absorbans	13
3.1	En kort introduktion til absorbans	13
4	Elektrokemi	14
4.1	Cellediagrammer	14
4.2	Nernts lov	15
4.3	Nernsts lov og elektrodepotentialer	15
5	Kemisk termodynamik	17
6	Reaktionskinetik	19
6.1	Reaktionshastighed	19
6.2	Første ordens reaktion	19
6.3	Anden ordens reaktioner	20
6.4	Arrheniusligningen	21
7	Reaktionstyper	22
A	Regneregler	23
A.1	10-talslogaritmen	23
A.2	Den naturlige logaritme	23
A.3	Potensregler	23

1 Kemiske ligevægte

1.1 En simpel kemisk ligevægt

For at vise, hvad en kemisk ligevægt er, betragtes en generel reaktion, hvor produkter og reaktanter skrives med store bogstaver, og præfikser skrives med små:



Ved en kemisk ligevægt går en reaktion som den ovenstående lige ofte begge veje.

Lov 1 (Ligevægtsloven)

Når en reaktion er i ligevægt gælder følgende:

$$K_c = \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} \quad (1.2)$$

Hvor K_c er en konstant, der selvfølgelig er forskellig fra stof til stof, men også afhænger af temperaturen. Brøken til højre for “ = ”-tegnet kaldes ligevægtsbrøken. Det skal bemærkes, at sammenhængen (1.2) gælder, hvis og kun hvis reaktionen er i ligevægt.

1.2 Forskydning af ligevægte

Når man blander to opløsninger er den nye opløsning selvfølgelig ikke i ligevægt med det samme. Typisk vil en ligevægt af typen (1.1) være forskudt mod venstre lige efter blandingen af de to opløsninger.

Definition 1 (Ligevægtsbrøken)

For altid at have et symbol for ligevægtsbrøken defineres en størrelse Y_c , der er defineret til at være ækvivalent med netop ligevægtsbrøken:

$$Y_c \equiv \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} \quad (1.3)$$

Det skal bemærkes, at $Y_c = K_c$, hvis og kun hvis den pågældende reaktion er i ligevægt.

Nu betragtes situationen, hvor $Y_c > K_c$. I dette tilfælde er reaktionen forskudt mod højre, hvorfor reaktionen hovedsageligt vil forløbe mod venstre. Dette indses ved at kigge på reaktionen (1.1).

Hvis $Y_c < K_c$, er reaktionen forskudt mod venstre, og reaktionen vil primært forløbe mod højre.

Sætning 1 (Foskydning af ligevægte)

Her er en opsummering af ovenstående:

$$Y_c = K_c \quad \longleftrightarrow \quad (1.4)$$

$$Y_c > K_c \quad \longleftarrow \quad (1.5)$$

$$Y_c < K_c \quad \longrightarrow \quad (1.6)$$

Hvor de store pile markerer den vej, som reaktionen oftest vil forløbe.

Det er selvfølgelig ikke kun, når man blander to opløsninger, at en ligevægt er forskudt; man kan for eksempel tilsætte et stof, der reagerer med en af reaktanterne eller et af produkterne, hvilket vil forcere, at ligevægten forskydes.

Lov 2 (Le Chateliers princip)

”Et ydre indgreb i et ligevægtssystem fremkalder en forskydning, som formindsker virkningen af indgrebet.”

1.3 Volumeændringer

Ved at ændre volumen i et ligevægtsystem, kan man ændre værdien af Y_c , og dermed forskyde ligevægten. Antag for eksempel følgende ligevægt i en lukket gasbeholder:



Ved ligevægt gælder, at $K_c = Y_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$. Pludselig forstørres beholderens volumen til det dobbelte, hvilket medfører, at koncentrationerne halveres. Der gælder nu, at $Y_c = \frac{1}{2}K_c \Rightarrow Y_c < K_c$ således, at reaktionen vil forskydes mod højre, ifølge sætning 1.

2 Syrebaseteori

2.1 Grundlæggende definitioner og teori

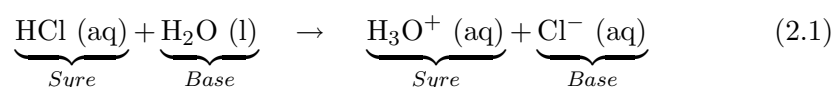
Definition 2 (Definition af en syre)

En syre er defineret, som en opløst partikel¹, der gerne vil afgive en proton, altså en H^+ -ion.

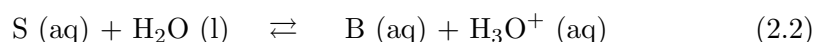
Definition 3 (Definition af en base)

En base er en partikel, der gerne vil optage en proton.

Et eksempel på en syre, der reagerer med vand, ses her:



HCl og Cl^- er korresponderende syrebasepar, ligesom H_2O og H_3O^+ også er det. Fordi HCl er en stærk syre, siger man, at reaktionen sker fuldstændigt, og derfor er der kun en pil, der peger mod højre i reaktionsskemaet. I dette tilfælde er basen, Cl^- , i øvrigt så svag, at man kan regne med, at den ikke eksisterer. Et generelt eksempel på en monoprot² syre, der stiller sig i ligevægt med vand, ses her:



Ovenstående er en ligevægt af typen (1.1). Derfor kan man nu opskrive et udtryk for ligevægtskonstanten:

$$K_c = \frac{[B][H_3O^+]}{[S]} \quad (2.3)$$

H_2O 's molbrøk er her blevet sat til 1.

Definition 4 (Definition af syrestyrke)

En monoprot syres styrke, K_s , defineres som

$$K_s \equiv \frac{[B][H_3O^+]}{[S]} \quad (2.4)$$

Der skal selvfølgelig gælde, at den pågældende opløsning er i ligevægt.

Definition 5 (Definition af pKs)

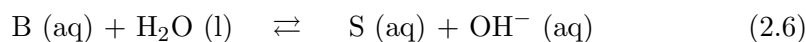
I mange tilfælde er det praktisk at anvende en logaritmisk version af K_s . Derfor defineres en størrelse pK_s således:

$$pK_s \equiv -\log K_s \quad (2.5)$$

¹En partikel kan både være et atom og et molekyle

²En monoprot syre er en syre, der kan afgive netop en H^+ -ion

Et eksempel på en monoprot base, der reagerer med vand, ses her:



Da dette også er en ligevægt, kan en bases styrke betragtes som ligevægtskonstanten af udtryk (2.6).

Definition 6 (Definition af basestyrke)

En monoprot bases styrke defineres som

$$K_b \equiv \frac{[S][\text{OH}^-]}{[B]} \quad (2.7)$$

Definition 7 (Definition af pK_b)

For baser defineres størrelsen, pK_b , således:

$$pK_b \equiv -\log K_b \quad (2.8)$$

En syres eller bases styrke angiver ifølge reaktionerne, (2.2) og (2.6), hvor meget den pågældende syre/base har reageret med vand. En høj pK_s eller pK_b viser, at en syre eller base har reageret meget med vand, og nogle lave værdier viser, at de har reageret lidt med vand.

2.2 pH

Når man omtaler opløsninger er det nødvendigt, at have et udtryk for, hvor *sur* eller *basisk* en opløsning er. Derfor indføres pH-begrebet.

Definition 8 (Definition af pH)

En opløsnings pH-værdi er defineret således:

$$pH \equiv -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.9)$$

Det tages som en selvfølge, at $[\text{H}_3\text{O}^+]$ måles i molær, og at denne enhed udelades³.

Sætning 2 (pH-værdier)

Om pH-værdier gælder:

- Hvis $pH > 7$ er den pågældende opløsning basisk.
- Hvis $pH = 7$ er den pågældende opløsning neutral.
- Hvis $pH < 7$ er den pågældende opløsning sur.

³I nogle lærebøger defineres pH som $-\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ M}}$ for at komme problemet med enheden til livs

2.3 pOH

Ligesom man har en pH-værdi, der betegner hvor sur en opløsning er, har man også en pOH-værdi, der betegner, hvor basisk en opløsning er.

Definition 9 (Definition af pOH)

En opløsnings pOH-værdi er defineret således:

$$pOH \equiv -\log[OH^-] \quad (2.10)$$

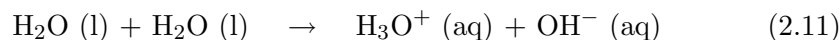
Sætning 3 (pOH-værdier)

Om pOH-værdier gælder generelt

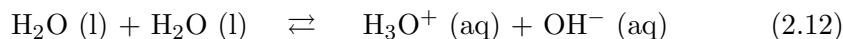
- Hvis $pOH < 7$ er den pågældende opløsning basisk.
- Hvis $pOH = 7$ er den pågældende opløsning neutral.
- Hvis $pOH > 7$ er den pågældende opløsning sur.

2.4 Vands autoprotolyse

Ved at betragte udtrykkene, (2.2) og (2.6), ses det, at vand både kan optræde som syre og som base. Vand er derfor en amfolyt. Derfor må vand også kunne reagere med sig selv. Dette ses her:



Mere generelt kan man sige, at H_2O er i ligevægt således:



K_c opskrives for (2.12):

$$K_c = [H_3O^+][OH^-] \quad (2.13)$$

Definition 10 (ligevægtskonstanten for vand)

En størrelse, K_v , defineres som ligevægtsbrøken for vand:

$$K_v \equiv [H_3O^+][OH^-] \quad (2.14)$$

Definition 11 (pK_v)

En logaritmisk udgave af K_v defineres således:

$$pK_v \equiv -\log K_v \quad (2.15)$$

Sætning 4 (En sammenhæng mellem K_v og pK_v)

Følgende sammenhæng gælder mellem pK_v og K_v :

$$K_v = 10^{-pK_v} \quad (2.16)$$

pK_v er eksperimentielt bestemt til 14.00 ved stuetemperatur. Her er et skema over værdier af pK_v ved forskellige temperaturer:

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	50	100
pK_v	14.944	14.535	14.167	13.997	13.833	13.262	12.290

Sætning 5 (Sammenhængen mellem pH og pOH)

Følgende sammenhæng gælder:

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_v \quad (2.17)$$

Dette kan omskrives til

$$pH + pOH = pK_v \quad (2.18)$$

2.5 pH-beregninger for syrer

I dette afsnit vil det fremgå, hvordan pH kan beregnes af syrer med forskellig styrke.

Sætning 6 (pH for stærke syrer)

pH for en stærk syre kan findes ved

$$pH = -\log c_s \quad (2.19)$$

hvor c_s er den formelle koncentration af syren.

Sætning 7 (pH for mellemstærke syrer)

En mellemstærk syres pH er givet ved

$$pH = -\log\left(\frac{-K_s + \sqrt{K_s^2 + 4K_s c_s}}{2}\right) \quad (2.20)$$

Sætning 8 (pH for svage syrer)

En svag syres pH kan findes via denne formel:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log c_s) \quad (2.21)$$

2.6 pH-beregninger for baser

I dette afsnit vil de vigtigste formler for pH-beregninger fremgå, hvad angår baser.

Sætning 9 (pH for stærke baser)

pOH for en stærk base kan findes ved

$$pOH = -\log c_b \quad (2.22)$$

Derefter kan pH findes via sammenhængen, (2.18).

Sætning 10 (pH for mellemstærke baser)

En mellemstærk bases pOH er givet ved

$$pOH = -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_b}}{2}\right) \quad (2.23)$$

Og igen skal sammenhængen (2.18) bruges.

Sætning 11 (pH for svage baser)

En svag bases pOH kan findes via denne formel:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log c_b) \quad (2.24)$$

Sammenhængen (2.18) gælder selvfølgelig stadig.

2.7 pH for amfolytter

En amfolyt er som tidligere nævnt et stof, der både kan optræde som syre og som base.

Sætning 12 (pH for en amfolyt)

pH -værdien i en opløsning med en amfolyt er givet ved

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s(\text{syre}) + pK_s(\text{amf})) \quad (2.25)$$

Det skal bemærkes, at (2.25) er et approksimeret udtryk. Ifølge (2.25) afhænger pH ikke af koncentrationen af amfolytten, hvilket strengt taget ikke er rigtigt. Men man kan dog alligevel tillade sig at regne med det uden større unøjagtigheder.

Eksempel 1 (Titration af H_2SO_4 med $NaOH$)

Et eksempel, hvor man støder ind i en amfolyt, er, hvis man titrerer H_2SO_4 med $NaOH$. Ved en sådan titration vil der være to ækvivalenspunkter. Ved det første ækvivalenspunkt gælder der, at $n_{H_2SO_4} = n_{OH^-}$ således, at H_2SO_4 er omdannet til HSO_4^- . Når $n_{H_2SO_4} > n_{OH^-}$ hersker ligevægten:



Hvis $n_{H_2SO_4} < n_{OH^-}$ eksisterer ligevægten,



Når $n_{H_2SO_4} = n_{OH^-}$ kan reaktionen altså forløbe begge veje, hvilket understreger, at HSO_4^- er en amfolyt. Når pH skal findes for det første ækvivalenspunkt,

skal man bare finde pK_s for syren (Dvs., H_2SO_4) og for amfolytten (Dvs., HSO_4^-). Derudfra kan pH findes:

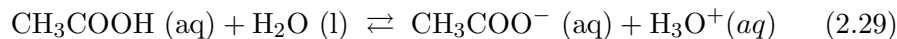
$$pH = \frac{1}{2}(pK_s(\text{syre}) + pK_s(\text{amf})) \quad (2.28a)$$

$$= \frac{1}{2}(-3 + 1.9) \quad (2.28b)$$

$$\approx -0.6 \quad (2.28c)$$

2.8 Puffersystemer

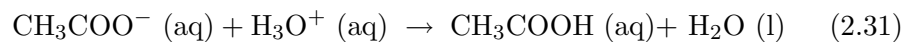
Et puffersystem består enten af en mellemstærk base eller af en mellemstærk syre. Et eksempel kunne være et puffersystem bestående af CH_3COOH og CH_3COO^- , altså et korresponderende syrebasepar. Følgende ligevægt vil indstille sig:



I denne ligevægt vil ligevægten som udgangspunkt ligge langt mod venstre, da $K_s = 1.76 \cdot 10^{-5}$ M. Hvis der tilsættes stærk base, vil den pågældende base reagere med CH_3COOH således:



Tilsættes der stærk syre, vil følgende reaktion ske:



Dette medfører, at der kun vil ske små ændringer i pH ved tilsættelse af syrer eller baser til en opløsning, når der er et puffersystem i denne. Puffersystemet vil hele tiden forsøge at stabilisere pH , indtil det korresponderende syrebasepar enten er omdannet til syre eller base.

Lov 3 (Pufferligningen)

Når man skal beregne pH i et puffersystem, får man brug for pufferligningen, der ser således ud:

$$pH = pK_s + \log \frac{[b]}{[s]} \quad (2.32)$$

Man kan også bruge pufferligningen med stofmængder, hvor n_b erstatter $[b]$, og n_s erstatter $[s]$. Med pOH ser pufferligningen således ud:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[s]}{[b]} \quad (2.33)$$

2.9 Titration af mellemstærk syre

For at vise hvordan pufferligningen anvendes, betragtes en titration af en mellemstærk syre, HA, som har en korresponderende base, A⁻. Det antages, at syren fra starten af har en koncentration på 1 M og et volumen på 100 mL. Før titrationen begynder, kan man finde pH ved at indsætte i (2.20). Hvis der titreres med en stærk base, vil ligevægten se således ud:



Skal man finde pH, når der er tilsat x antal mol OH⁻, kan man betragte et skema som dette:

	HA	+	OH ⁻	⇌	A ⁻	+	H ₂ O
start	0.1 mol		0		0		-
tilsat	0		x		0		-
slut	0.1 mol - x		0		x		-

Man kan til enhver tid finde pH ved at indsætte i pufferligningen, (2.32). I dette eksempel bør man bruge versionen af pufferligningen med stofmængder.

Når $x = 0.1$ mol, kan pufferligningen ikke længere anvendes. Her skal man bruge udtrykket for mellemstærke baser, (2.23). Dette skyldes, at HA er omdannet til A⁻. Man skal huske, at volumet har ændret sig ved tilsættelsen af OH⁻.

Hvis $x > 0.1$ mol kan man regne på det, som en stærk base via formlen, (2.22), da der nu er ren OH⁻ i opløsningen.

2.10 Titration med overskud af stærk base

I dette delafsnit vises det, hvordan koncentrationen af en middelstærk eller svag syre kan bestemmes ved at tilsætte overskud af stærk base⁴. Et eksempel kunne være en 150 mL syreopløsnings koncentration, der skulle bestemmes. Når der tilsættes overskud af base i form af 100 mL 1.00 M NaOH, kommer et skema til at se således ud:

	S	+	OH ⁻	⇌	B	+	H ₂ O
start	x		0		0		-
tilsat	0		0.100 mol		0		-
slut	0		0.100 mol - x		x		-

Dernæst måles det, at der skal 25 mL 1.00 M HCl til at tilbagetitrere den overskydende OH⁻. Et nyt skema kommer til at se således ud:

⁴Der tilsættes altså *mere* base, end der er syre i opløsningen

	H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	⇌	2 H ₂ O
start	0		0.100 mol - x		0
tilsat	0.025 mol		0		0
slut	0		0		0

Der gælder her, at $0.025 \text{ mol} = 0.100 \text{ mol} - x \Leftrightarrow x = 0.075 \text{ mol}$, da sidstnævnte reaktion sker i forholdet, 1:1. Heraf følger, at $[S] = \frac{0.075 \text{ mol}}{0.150 \text{ L}} = 0.50 \text{ M}$.

2.11 Puffersystemer og reaktionsskemaer

Når man laver kemiske beregninger med puffersystemer, er det generelt en god idé, at lave reaktionsskemaer, som det for eksempel blev gjort i sidste delafsnit. Et typisk syrebase-reaktionsskema ser således ud:

	HA	+	OH ⁻	⇌	A ⁻	+	H ₂ O
start	n		0		0		-
tilsat	0		x		0		-
slut	$n - x$		0		x		-

Her regnes med stofmængder, hvilket kan være praktisk, når man tilsætter noget til en opløsning, så volumet ændres. Her skal man selvfølgelig huske senere at justere c , så den passer efter volumenændringen, hvis man senere vil regne med koncentrationer.

Opskriver man pufferligningen for det ovenstående skema fås følgende:

$$pH = pK_s + \log \frac{x}{n - x} \quad (2.35)$$

Herefter kan pH eller pK_s bestemmes, alt efter hvilke informationer man har.

3 Absorbans

3.1 En kort introduktion til absorbans

Når man måler absorbansen i en opløsning, måler man ved en helt bestemt bølgelængde. Forskellige stoffer absorberer lys ved forskellige bølgelængder, hvilket gør det nemt at bestemme stoffer i en opløsning ved at måle absorbansen ved en bølgelængde, hvor det pågældende stof absorberer lyset.

Lov 4 (Lambert-Beers lov)

Om et stofs absorbans, A , gælder

$$A = \epsilon_{\lambda} [A] l \quad (3.1)$$

Hvor ϵ_{λ} er absorptionskoefficienten, $[A]$ er koncentrationen af stoffet, der måles på, og l er kuvettebredden. En forsimplet udgave af (3.1), der ofte er nemmere at bruge, er

$$A = k [A] \quad (3.2)$$

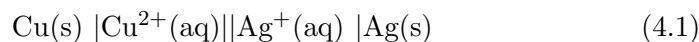
hvor k er en konstant.

Ved opgaver, hvor man skal regne på absorbans, er der typisk en graf med $[A]$ ad førsteaksen og A ad andenaksen.

4 Elektrokemi

4.1 Cellediagrammer

Et cellediagram viser, hvilke ioner og elektroder, der indgår i en elektrokemisk celle. Et eksempel på et cellediagram er



Hvilespændingen, der tilsvarende cellediagrammet, er givet ved

$$U_0 = e_{\text{Ag}} - e_{\text{Cu}} \quad (4.2)$$

eller i det mere generelle tilfælde

$$\boxed{U_0 = e_{\text{h}} - e_{\text{v}}} \quad (4.3)$$

hvor e_{h} og e_{v} er potentialet af henholdsvis højre og venstre pol. Der gælder således, at $U_0 > 0$, når den højre pol i et cellediagram er den positive pol. Omvendt gælder der selvfølgelig også, at $U_0 < 0$, når den venstre pol er den positive pol.

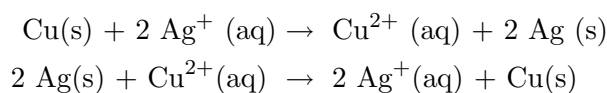
Cellediagrammet, (4.1), kunne også være skrevet omvendt således



U_0 for (4.4) ville ifølge (4.3) have omvendt fortegn af (4.1).

Når man opskriver reaktionsskemaet for et cellediagram, skal der altid ske en elektronafgivelse ved cellens venstre pol – altså en oxidation.

Cellediagrammerne, (4.1) og (4.4), tilsvarende følgende reaktioner:



Når man vender cellediagrammet om, vender man således også cellediagrammets reaktion om. Men uanset hvilken vej man vender reaktionen vil det altid være den samme retning reaktionen går. Følgende gælder:

Sætning 13 (Fortegnet af U_0)

- Hvis U_0 er positiv for et cellediagram er cellereaktionen den strøm-givende reaktion.
- Hvis U_0 er negativ for et cellediagram er cellereaktionen modsat den strøm-givende reaktion.

4.2 Nernts lov

Hvis halvcellerne i en elektrokemisk celle er i standardtilstand gælder, at

$$U_0^\ominus = e_h^\ominus - e_v^\ominus \quad (4.5)$$

Sammenhængen mellem U_0 og U_0^\ominus er ifølge nernts lov givet ved

$$\boxed{U_0 = U_0^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \log Y} \quad (\text{Nernsts lov})$$

hvor Y er reaktionsbrøken og z er antallet af elektroner, der overføres per formelenhed ifølge cellereaktionen.

Når reaktionen i en celle er nået til ligevægt, er $U_0 = 0$. Af Nernsts lov følger følgende sammenhæng mellem U_0 , z og ligevægtskonstanten, K :

$$\boxed{\log K = \frac{z U_0^\ominus}{0.059 \text{ V}}} \quad (4.6)$$

4.3 Nernsts lov og elektrodepotentialer

For at se nærmere på forholdet mellem elektrodepotentialer og koncentrationer af ioner betragtes cellediagrammet, (4.1). Ved at anvende Nernsts lov på denne reaktion fås

$$U_0 = U_0^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad (4.7)$$

Ved at indsætte elektrodepotentialer kan dette omskrives til

$$e_{\text{Ag}} - e_{\text{Cu}} = e_{\text{Ag}}^\ominus - e_{\text{Cu}}^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad (4.8)$$

$$= e_{\text{Ag}}^\ominus - e_{\text{Cu}}^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{2} (\log[\text{Cu}^{2+}] - 2 \log[\text{Ag}^+]) \quad (4.9)$$

Dette fører umiddelbart til disse sammenhænge:

$$e_{\text{Ag}} = e_{\text{Ag}}^\ominus + 0.059 \text{ V} \cdot \log[\text{Ag}^+] \quad (4.10)$$

$$e_{\text{Cu}} = e_{\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (4.11)$$

Disse formler kan selvfølgelig også skrives på formen,

$$e_{\text{Ag}} = e_{\text{Ag}}^\ominus - 0.059 \text{ V} \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (4.12)$$

$$e_{\text{Cu}} = e_{\text{Cu}}^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4.13)$$

I det generelle tilfælde kan elektrodepotentialet for en elektrode beregnes ved hjælp af sammenhængen,

$$e = e^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \quad (4.14)$$

som tilsvarende elektrodeligevægten,



5 Kemisk termodynamik

I dette afsnit vil de vigtigste sætninger og definitioner angående kemisk termodynamik fremgå.

Definition 12 (Den molare enthalpi)

Den molare enthalpi for en reaktion defineres som

$$\Delta H^\ominus \equiv \sum H_{\text{produkter}}^\ominus - \sum H_{\text{reaktanter}}^\ominus \quad (5.1)$$

Sætning 14 (Exoterme og endoterme reaktioner)

En endoterm reaktion optager energi fra omgivelserne, hvorimod en exoterm reaktion afgiver energi til omgivelserne.

Sætning 15 (Fortegnet for ΔH^\ominus)

- Hvis $\Delta H^\ominus > 0$ er reaktionen mod højre endoterm og reaktionen mod venstre er exoterm.
- Hvis $\Delta H^\ominus < 0$ er reaktionen mod højre exoterm og reaktionen mod venstre er endoterm.

Sætning 16 (Termiske ændringer i et ligevægtssystem)

Termiske ændringer har også indflydelse på ligevægte. Der gælder

- Hvis temperaturen hæves, forskydes reaktionen i den endoterme retning.
- Hvis temperaturen sænkes, forskydes reaktionen i den exoterme retning.

Det skal bemærkes, at dette stemmer fuldstændigt overens med le chateliers princip.

Definition 13 (Den molare entropi)

Den molare entropi:

$$\Delta S^\ominus \equiv \sum S_{\text{produkter}}^\ominus - \sum S_{\text{reaktanter}}^\ominus \quad (5.2)$$

Hvor de molare enthalpier for reaktanter og produkter kan findes i et opslagsværk.

Sætning 17 (Fortegnet for den molare enthalpi)

Følgende gælder for ΔS^\ominus :

- Hvis $\Delta S^\ominus > 0$ går et system mod lavere orden, når en given reaktion forløber mod højre.
- Hvis $\Delta S^\ominus < 0$ går et system mod højere orden, når en given reaktion forløber mod højre.

Hvad det rent faktisk betyder, at et system går mod højere eller lavere orden vil ikke blive beskrevet i disse noter, men det er vigtigt, at man nævner om et system går mod højere eller lavere orden, hver gang man har udregnet ΔS^\ominus for en reaktion.

Sætning 18 (Gibbsenergien, ΔG^\ominus)

Gibbsenergien for et system er givet ved

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus \quad (5.3)$$

Sætning 19 (ΔG^\ominus , T og Y)

Når et system ikke er i ligevægt gælder,

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Y \quad (5.4)$$

hvor Y er reaktionsbrøken.

Sætning 20 (ΔG^\ominus , T og K)

Om den absolutte temperatur, T , ligevægtskonstanten, K , og gibbsenergien, ΔG^\ominus gælder følgende sammenhæng:

$$-\Delta G^\ominus = RT \ln K \quad (5.5)$$

hvor R er gaskonstanten. Det givne system skal være ved ligevægt før (5.5) gælder.

Sætning 21 (Lineær sammenhæng)

Af (5.3) og (5.5) følger umiddelbart sammenhængen,

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (5.6)$$

Hvilket altså vil resultere i en ret linje ved at afsætte $\ln K$ ad andenaksen og $\frac{1}{T}$ ad førsteaksen.

Ved en sådan graf vil ΔH^\ominus være større end nul, hvis hældningskoefficienten for den rette linie negativ. Omvendt vil ΔH^\ominus være mindre end nul, hvis hældningskoefficienten er større end nul.

Sætning 22 (Fortegn for ΔG)

Følgende gælder om fortegnet for ΔG :

- Hvis $\Delta G > 0$ vil en reaktion ikke forløbe frivilligt. Der skal i givet fald tilføres energi for at en given reaktion kan forløbe.
- Hvis $\Delta G < 0$ forløber en reaktion frivilligt.
- Hvis $\Delta G = 0$ er det pågældende kemiske system i ligevægt.

6 Reaktionskinetik

6.1 Reaktionshastighed

For reaktionen,



defineres reaktionshastigheden som

$$v \equiv -\frac{d[A]}{dt} \quad (6.2)$$

Man kunne lige så godt have defineres reaktionshastigheden ud fra B, R eller S. Om sammenhængen mellem reaktionshastighederne mellem koncentrationen af A, B, R og S er:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[S]}{dt} \quad (6.3)$$

Reaktionshastigheden for (6.1) vil i det generelle tilfælde være givet ved

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n, \quad m, n \in \mathbb{Z} \quad (6.4)$$

Reaktionens orden er m med hensyn til A og reaktionens orden er n med hensyn til B.

6.2 Første ordens reaktion

En første ordens reaktion har hastighedsudtrykket

$$v = k [A] \implies \frac{d[A]}{dt} = -k [A] \quad (6.5)$$

Ved løsningen af differentiaalligningen fås

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad \iff \quad (6.6)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (6.7)$$

For at finde ud af om en reaktion er en første ordens reaktion, kan man lave en $(t, \ln A)$ -graf. Hvis det er en første ordens reaktion vil punkterne ligge på en ret linje. Sammenhængen mellem hældningskoefficienten, α , og k er

$$k = -\alpha \quad (6.8)$$

Sammenhængen mellem halveringstiden og k er:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6.9)$$

6.3 Anden ordens reaktioner

En anden ordens reaktion kan for en reaktion på formen,



skrives som

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad (6.11)$$

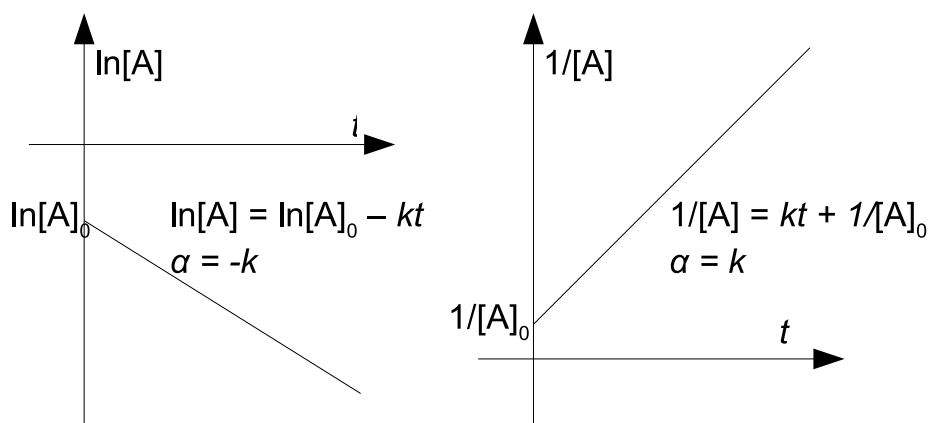
En løsning til denne differentiaalligning er

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (6.12)$$

Hvis man laver en $(t, \frac{1}{[A]})$ -graf vil man således få en ret linje, hvor skæringen med andenaksen er $1/[A]_0$ og hældningskoefficienten er k . På figur 1 ses, hvordan man kan afgøre, hvorvidt en reaktion er en første eller anden ordens reaktion.

Halveringstiden for en anden ordens reaktion er givet ved

$$T_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} \quad (6.13)$$



Figur 1: På denne figur ses, hvorledes man kan bestemme, om en reaktion er af første eller anden orden.

6.4 Arrheniusligningen

Arrhenius-ligningen beskriver sammenhængen mellem en reaktions hastighedskonstant, k , og den absolutte temperatur, T , således:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.14)$$

hvor k_0 og E_a er konstanter for en given reaktion og R er gaskonstanten. Ved at tage logaritmen på begge sider fås,

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (6.15)$$

Den sidste sammenhæng viser, at man vil få en ret linje, hvis man afbilder $\ln k$ som funktion af $\frac{1}{T}$.

Ved anvendelse af (6.14) kan det i øvrigt vise, at følgende gælder:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.16)$$

hvor k_n og T_n er sammenhørende.

Indskud 1 (Aktiveringsenergi)

Ved Aktiveringsenergien, E_a , forstås den energi, som reaktanterne skal opnå for at blive omdannet til produkterne i en givet reaktion. E_a har dimensionen, J/mol.

7 Reaktionstyper

Definition 14 (Substitutionsreaktioner)

Ved en substitution udskiftes et atom (eller en atomgruppe) med et andet atom (eller atomgruppe).

Eksempel 2 (Substitutionsreaktioner)

Et eksempel på en substitutionsreaktion er reaktionen mellem metan og dichlor:

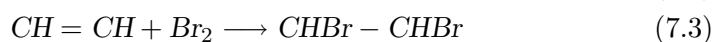


Definition 15 (Additionsreaktioner)

Ved en additionsreaktion lægges der noget til et organisk stof under sprængning af den ene af bindingerne i en dobbelt- eller tripel-binding.

Eksempel 3 (Additionsreaktioner)

Her ses eksempler på additionsreaktioner:



Definition 16 (Eliminationsreaktioner)

Ved en elimination fraspaltes der et mindre molekyle fra et organisk stof under dannelse af en dobbelt- eller en tripelbinding.

Eksempel 4 (Eliminationsreaktioner)

Her ses et eksempel på en eliminationsreaktion:



Indskud 2 (Oxidationer)

Ved oxidationer sker der oftest en afgivelse af H og en optagelse af O.

Indskud 3 (Reduktioner)

Ved reduktion sker der oftest en optagelse af H og en afgivelse af O.

A Regneregler

A.1 10-talslogaritmen

Følgende regneregler gælder for 10-talslogaritmen:

$$y = 10^x \iff x = \log y \quad (\text{A.1})$$

$$\log(10^x) = 10^{\log x} = x \quad (\text{A.2})$$

$$\log\left(\frac{y}{x}\right) = \log y - \log x \quad (\text{A.3})$$

$$\log(y \cdot x) = \log y + \log x \quad (\text{A.4})$$

$$\log(x^n) = n \log x \quad (\text{A.5})$$

hvor det forudsættes, at $x, y \in \mathbb{R}_+$

A.2 Den naturlige logaritme

Følgende regneregler gælder for den naturlige logaritme:

$$y = e^x \iff x = \ln y \quad (\text{A.6})$$

$$\ln(e^x) = e^{\ln x} = x \quad (\text{A.7})$$

$$\ln\left(\frac{y}{x}\right) = \ln y - \ln x \quad (\text{A.8})$$

$$\ln(y \cdot x) = \ln y + \ln x \quad (\text{A.9})$$

$$\ln(x^n) = n \ln x \quad (\text{A.10})$$

hvor det igen forudsættes, at $x, y \in \mathbb{R}_+$

A.3 Potensregler

Følgende potensregler gælder:

$$a^p a^q = a^{p+q} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{a^p}{a^q} = a^{p-q} \quad (\text{A.12})$$

$$(a^p)^q = a^{pq} \quad (\text{A.13})$$

$$(ab)^p = a^p b^p \quad (\text{A.14})$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)^p = \frac{a^p}{b^p} \quad (\text{A.15})$$

$$a^0 = 1 \quad \text{hvor } a \neq 0 \quad (\text{A.16})$$

$$a^{-r} = \frac{1}{a^r} \quad (\text{A.17})$$

$$\sqrt[s]{a} = a^{\frac{1}{s}} \quad (\text{A.18})$$

$$\sqrt[s]{a^r} = a^{\frac{r}{s}} \quad (\text{A.19})$$