
Anvendelse af lineære ligningssystemer

i kemi

Grete Ridder Ebbesen

Virum
23. august 2005

Indhold

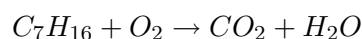
1 Afstemning af reaktionsskemaer	1
1.1 De almindelige metoder	1
1.2 Den algebraiske metode	2
1.3 Problemer ved afstemninger	9
2 Absorbans af flerkomponent opløsninger	10
A Litteratur	13

1 Afstemning af reaktionsskemaer

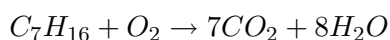
1.1 De almindelige metoder

Når man skal afstemme reaktionsskemaer i kemi, bruger vi i starten en slags intelligent gættemetode til at finde koefficienterne i skemaet.

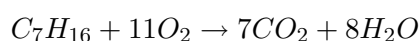
Eksempel 1.1. (Gætte-tælle-metoden) Ved en fuldstændig forbrænding af heptan C_7H_{16} dannes carbondioxid CO_2 og vand H_2O



For at få C 'erne til at stemme sætter vi koefficienten 7 foran CO_2 , og for at få H 'erne til at stemme sætter vi 8 foran H_2O , da hvert vandmolekyle indeholder to H 'er



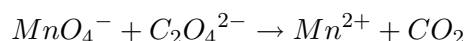
Nu mangler vi bare at få lige mange iltatomer på begge sider. På højre side er der ialt $7 \cdot 2 + 8 \cdot 1 = 22$ O 'er, og reaktionsskemaet stemmer så, hvis vi sætter 11 foran O_2



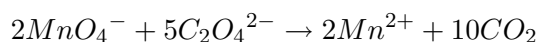
Man kan gætte mere eller mindre smart, men efter nogle forsøg, lykkes det, hvis reaktionsskemaet ikke er for stort.

Hvis reaktionsskemaet beskriver en redoxreaktion, har vi en mere systematisk metode, hvor vi bruger oxidationstal. Vi tildeler de forskellige atomer et oxidationstal og afstemmer, så den samlede stigning i oxidationstal bliver det lig med det samlede fald i oxidationstal. I vandige opløsninger afstemmes ladning ved hjælp af H^+ eller OH^- og H og O med vand H_2O .

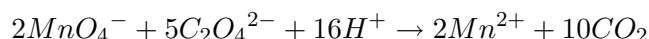
Eksempel 1.2. Permanganationer MnO_4^- reagerer med oxalationen $C_2O_4^{2-}$ i svovlsur opløsning



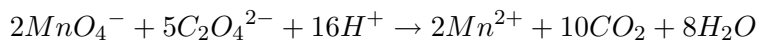
Oxidationstallet for Mn falder med 5, mens oxidationstallet for C stiger med 1. Vi skal derfor have 1 Mn og 5 C , men da én oxalation indeholder 2 C 'er, fordobler vi



Her har vi samtidigt afstemt på højre side.
Ladningerne afstemmes nu med H^+

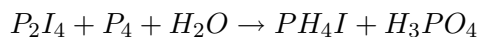


og endelig tilføjes H_2O på højre side for at få H og O til at stemme

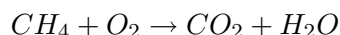


1.2 Den algebraiske metode

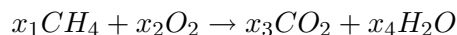
Metoden går ud på at man bruger det ikke afstemte reaktionsskema til at opskrive et lineært ligningssystem, hvis løsning giver de støkiometriske koefficienter. Metoden har været kendt og brugt siden 1878, men den har tidligere ikke kunne konkurrere med de to traditionelle metoder, da ligningssystemet hurtigt bliver stort. Men nu hvor man let kan løse ligningssystemer på lommeregner, bliver den mere og mere udbredt, og den er også det bedste valg til større og besværlige reaktionsskemaer som f.eks.



hvor phosphor optræder i fire forskellige oxidationstrin. Vi vil dog starte med et helt simpelt eksempel (som let løses ved gætte-tælle-metoden), nemlig den fuldstændige forbrænding af methan



Vi skriver det afstemte reaktionsskema



og vores opgave går nu ud på at finde x_1 , x_2 , x_3 og x_4 . De tre grundstoffer, der optræder, er C , H og O , og antallet af C , H og O skal være bevaret ved reaktionen. Det giver os nu følgende ligninger

$$\begin{aligned} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 &= 1 \cdot x_3 + 0 \cdot x_4 && \text{fra } C \\ 4 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 &= 0 \cdot x_3 + 2 \cdot x_4 && \text{fra } H \\ 0 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 &= 2 \cdot x_3 + 1 \cdot x_4 && \text{fra } O \end{aligned}$$

som vi omskriver til

$$\begin{aligned} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 &= 0 \\ 4 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 0 \cdot x_3 - 2 \cdot x_4 &= 0 \\ 0 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 - 2 \cdot x_3 - 1 \cdot x_4 &= 0 \end{aligned}$$

Vi har nu tre ligninger med fire ubekendte og ligningssystemet har uendeligt mange løsninger, som svarer til, at man gerne må gange et reaktionsskema igennem med et tal. Den fjerde ligning, en hjælpeligning,

skaffer vi os ved at sætte en af de variable til 1. Vi sætter $x_1 = 1$. Dermed har vi ligningssystemet

$$\begin{aligned} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 0 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 &= 1 \\ 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 &= 0 \\ 4 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 0 \cdot x_3 - 2 \cdot x_4 &= 0 \\ 0 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 - 2 \cdot x_3 - 1 \cdot x_4 &= 0 \end{aligned}$$

som svarer til matrixligningen

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & -2 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Vi indtaster matricen \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & -2 & -1 \end{pmatrix}$$

på lommeregneren og finder den inverse

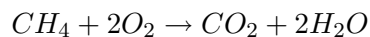
$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Så bliver

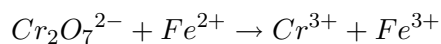
$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

dvs. $x_1 = 1$, $x_2 = 2$, $x_3 = 1$ og $x_4 = 2$. Bemærk at den sidste multiplikation giver den første søjle i den inverse matrix. Når vi har sat den første variabel til 1 og hjælpeligningen øverst, vil den første søjle i den inverse matrix altid indeholde koefficienterne.

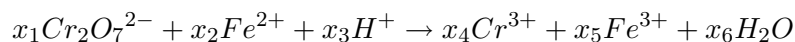
Det afstemte reaktionsskema er dermed



Vi ser nu på reaktionen mellem dichromationen $Cr_2O_7^{2-}$ og Fe^{2+}



Reaktionen forløber i sur opløsning, så reaktionsskemaet kan skrives



Grundstofbevarelse giver os ligningerne

$$\begin{array}{ll} \text{fra Cr} & 2 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 = 1 \cdot x_4 + 0 \cdot x_5 + 0 \cdot x_6 \\ \text{fra O} & 7 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 = 0 \cdot x_4 + 0 \cdot x_5 + 1 \cdot x_6 \\ \text{fra Fe} & 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 = 0 \cdot x_4 + 1 \cdot x_5 + 0 \cdot x_6 \\ \text{fra H} & 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 = 0 \cdot x_4 + 0 \cdot x_5 + 2 \cdot x_6 \end{array}$$

Ladningerne skal også være bevaret, så

$$-2 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 = 3 \cdot x_4 + 3 \cdot x_5 + 0 \cdot x_6$$

Som før sætter vi $x_1 = 1$ som hjælpligning. Vi har dermed ligningssystemet

$$\begin{array}{l} 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + 0 \cdot x_4 + 0 \cdot x_5 + 0 \cdot x_6 = 1 \\ 2 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 - 1 \cdot x_4 - 0 \cdot x_5 - 0 \cdot x_6 = 0 \\ 7 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 - 0 \cdot x_5 - 1 \cdot x_6 = 0 \\ 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 - 1 \cdot x_5 - 0 \cdot x_6 = 0 \\ 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 - 0 \cdot x_4 - 0 \cdot x_5 - 2 \cdot x_6 = 0 \\ -2 \cdot x_1 + 2 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 - 3 \cdot x_4 - 3 \cdot x_5 - 0 \cdot x_6 = 0 \end{array}$$

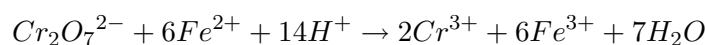
Matricen bliver

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ -2 & 2 & 1 & -3 & -3 & 0 \end{pmatrix}$$

hvis inverse matrix findes på lommeregner. Den inverse matrix bliver

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 3 & -2 & 3 & 1 & -1 \\ 14 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 3 & -2 & 2 & 1 & -1 \\ 7 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

og vores løsninger x_1, x_2, \dots, x_6 ses i den første søjle svarende til reaktionsligningen



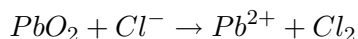
Hvis elementerne i den inverse matrix angives som kommatall i lomme-regneren, skrives de om til brøker ved at taste MATH► FRAC. Det reaktionsskema man får frem, ganges så igennem med brøkernes fællesnævner for at få hele tal som koefficienter.

Man kan altid placere H^+ og H_2O som i eksemplet. Hvis de skal stå på den anden side i reaktionsskemaet, bliver de tilsvarende koefficienter negative, og så kan man flytte dem over til sidst.

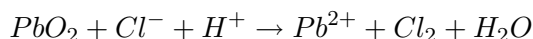
Opgave 1.3. Brug den algebraiske metode til at afstemme nedenstående reaktionsskemaerne. Reaktionen forløber i sur opløsning.

- (i) $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO_2$
(ii) $MnO_4^- + SO_2 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$

Det er selvfølgelig tidskrævende, hvis man er nødt til at opskrive ligningssystemet hver gang man bruge den algebraiske afstemningsmetode. Men det er egentlig ikke svært at opskrive matricen, der skal inverteres direkte. Lad os se f.eks. se på reaktionen



Reaktionen forløber i sur opløsning, så vi indsætter H^+ og H_2O



Vi skal have fat på 6 koefficienter, så vores matrix skal være en 6×6 -matrix, hvor den første række skal være vores hjælperække.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

Bly Pb er det første grundstof, der indgår i den første reaktant og i anden række skriver vi, hvor mange Pb vi finder i hvert af stoffer hen igennem reaktionsskemaet, idet vi sætter et minus foran antallet, når vi er kommet til produkterne. Der er kun et Pb i PbO_2 og i Pb^{2+}

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

Det næste vi møder er O , som kun indgår i PbO_2 og H_2O , så vi kan udfylde tredje række i matricen som vist

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

Vi er nu nået til Cl , hvis antal fyldes i fjerde række

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

Vi udfylder femte række med antallet af H er

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

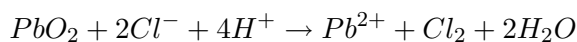
Den sidste række er ladningsbevarelse, så vi tæller ladning på stofferne i reaktionsskemaet (og husker at skifte fortegn)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & 1 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

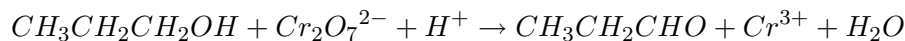
Den inverse matrix findes ved brug af lommeregneren, og vi skal kun bruge den første søjles

$$\begin{pmatrix} 1 & \dots \\ 2 & \dots \\ 4 & \dots \\ 1 & \dots \\ 1 & \dots \\ 2 & \dots \end{pmatrix}$$

Reaktionsskemaet er dermed



Fra organisk kemi kan vi se på oxidation af propan-1-ol til propanal med dichromationer i svovlsur opløsning



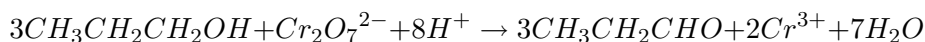
Grundstofrækkefølgen er C , H , O og Cr og matricen bliver

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 1 & -6 & 0 & -2 \\ 1 & 7 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 1 & 0 & -3 & 0 \end{pmatrix}$$

Den første søjle i den inverse matrix bliver

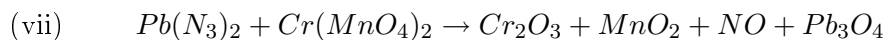
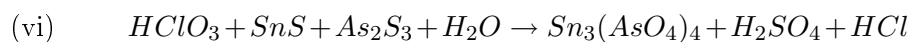
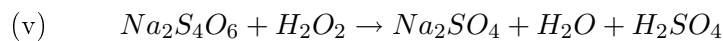
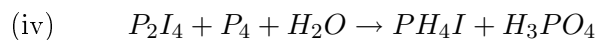
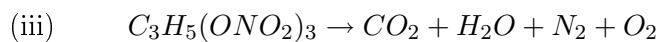
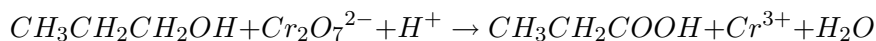
$$\begin{pmatrix} 1 & \dots \\ \frac{1}{3} & \dots \\ \frac{8}{3} & \dots \\ 1 & \dots \\ \frac{2}{3} & \dots \\ \frac{7}{3} & \dots \end{pmatrix}$$

Ganger vi alle koefficienterne med 3, får vi reaktionsskemaet



Opgave 1.4. Afstem følgende reaktionsskemaerne

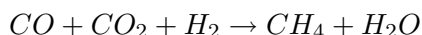
(i) Oxidation af propan-1-ol til propansyre i sur opløsning



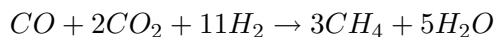
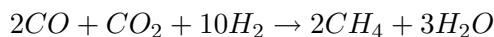
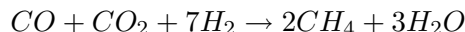
1.3 Problemer ved afstemninger

Det er ikke altid muligt at angive et korrekt afstemt reaktionsskema (på nogle af måderne). I de eksempler vi har set på, er det muligt at opskrive lige så mange ligninger, som der er led i reaktionsskemaet, men man kan både komme ud for situationer, hvor man har for få ligninger og situationer, hvor man har for mange.

Hvis de samme grundstoffer indgår i mange forbindelser i reaktionsskemaet, vil grundstofbevarelse ikke give ligninger nok til at afstemme reaktionsskemaet. Hvis vi f.eks. ser på reaktionen

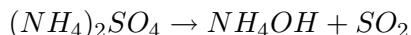


skal vi finde 5 koefficienter. Da der kun indgår C , H og O giver grundstofbevarelse os 3 ligninger. Sammen med hjælpligningen har vi kun 4 ligninger. Ud fra disse kan vi ikke bestemme en entydig afstemning, men der vil være uendeligt mange mulige afstemninger. Reaktionsskemaet kan f.eks. afstemmes



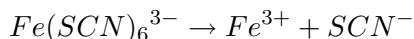
og disse tre afstemninger svarer til faktisk forløbende reaktioner i forbindelse med fremstilling af methan med en Ni -katalysator. Reaktionsbetingelserne bestemmer, hvilken af reaktioner der forløber.

Man kan også få flere ligninger end ubekendte. Hvis vi f.eks. ser på reaktionsskemaet



vil man få 5 ligninger til at bestemme de 3 koefficienter og der findes ingen løsning, fordi et sæt løsninger fundet ud fra 3 af ligningerne ikke passer ind i de sidste 2. Reaktionen er ikke beskrevet noget sted og kan ikke forløbe.

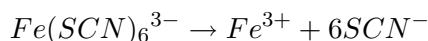
I andre tilfælde kan man finde løsninger på "overbestemte" ligninger, som skyldes at nogle af ligningerne er en konsekvens af de andre. Et simpelt eksempel er



På grund af de 4 grundstoffer og ladningsbevarelse får vi ialt 6 ligninger med tre ubekendte. De tre ligninger fra S , C og N er helt ens, så reelt har vi de fire ligninger

$$\begin{aligned} 1 \cdot x_1 - 0 \cdot x_2 - 0 \cdot x_3 &= 1 \\ 1 \cdot x_1 - 1 \cdot x_2 - 0 \cdot x_3 &= 0 \\ 6 \cdot x_1 - 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 &= 0 \\ -3 \cdot x_1 - 3 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 &= 0 \end{aligned}$$

De to øverste sammen med den nederste, har løsningen $x_1 = 1$, $x_2 = 1$ og $x_3 = 6$, som passer i den tredje ligning. Det afstemte reaktionskema er



2 Absorbans af flerkomponent opløsninger

Når et stof absorberer lys, vil absorbansen i en fortyndet opløsning med koncentration c ifølge Lambert-Beers lov være

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

Hvis opløsningen indeholder flere absorberende stoffer, vil absorbansen være summen af de enkelte stoffers absorbans. Indeholder opløsningen f.eks. 4 stoffer, vil den samlede absorbans være

$$A_{total} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

som kan omskrives til

$$A_{total} = \varepsilon_\lambda^1 \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_\lambda^2 \cdot l \cdot c_2 + \varepsilon_\lambda^3 \cdot l \cdot c_3 + \varepsilon_\lambda^4 \cdot l \cdot c_4 \quad (1)$$

hvor l er kuvettebredden, $\varepsilon_\lambda^1, \dots, \varepsilon_\lambda^4$ er de fire stoffers ekstinktionskoefficienter ved bølgelængden λ og c_1, \dots, c_4 er stoffernes koncentrationer.

Hvis man måler absorbansen af opløsningen ved en bølgelængde λ , hvor man kender ekstinktionskoefficienterne og kuvettebredden l , giver ligning (1) en lineær ligning i de fire stoffers koncentrationer. Kender man ekstinktionskoefficienterne ved fire forskellige bølgelængder og måler man absorbanserne af opløsningen ved disse, kan man opskrive 4 lineære ligninger med de fire ubekendte koncentrationer c_1, \dots, c_4 .

Hvis vi dividerer ligningerne igennem med l , får vi matrixligningen

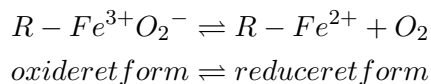
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^1 & \varepsilon_{\lambda_1}^2 & \varepsilon_{\lambda_1}^3 & \varepsilon_{\lambda_1}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_2}^1 & \varepsilon_{\lambda_2}^2 & \varepsilon_{\lambda_2}^3 & \varepsilon_{\lambda_2}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_3}^1 & \varepsilon_{\lambda_3}^2 & \varepsilon_{\lambda_3}^3 & \varepsilon_{\lambda_3}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_4}^1 & \varepsilon_{\lambda_4}^2 & \varepsilon_{\lambda_4}^3 & \varepsilon_{\lambda_4}^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{A_1}{l} \\ \frac{A_2}{l} \\ \frac{A_3}{l} \\ \frac{A_4}{l} \end{pmatrix}$$

Når man bruger metoden i kemi, har ligningssystemet én løsning, og denne findes som

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^1 & \varepsilon_{\lambda_1}^2 & \varepsilon_{\lambda_1}^3 & \varepsilon_{\lambda_1}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_2}^1 & \varepsilon_{\lambda_2}^2 & \varepsilon_{\lambda_2}^3 & \varepsilon_{\lambda_2}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_3}^1 & \varepsilon_{\lambda_3}^2 & \varepsilon_{\lambda_3}^3 & \varepsilon_{\lambda_3}^4 \\ \varepsilon_{\lambda_4}^1 & \varepsilon_{\lambda_4}^2 & \varepsilon_{\lambda_4}^3 & \varepsilon_{\lambda_4}^4 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{A_1}{l} \\ \frac{A_2}{l} \\ \frac{A_3}{l} \\ \frac{A_4}{l} \end{pmatrix}$$

Den inverse matrix kan man finde og gange på søjlen ved hjælp af lommeregneren.

Eksempel 2.1. Hæmoglobin er et protein i de røde blodceller, der transporterer molekylært ilt O_2 rundt til cellerne. Hæmoglobinet findes på tre former, kaldet oxyhæmoglobin, deoxyhæmoglobin og methæmoglobin. Oxyhæmoglobin, som har en stæk rød farve, er det O_2 bærende hæmoglobin. Når ilten er fraspaltet dannes deoxyhæmoglobin, som er mørk rød-lilla. Bindingen af O_2 kan simplificeret beskrives ved



Methæmoglobin opstår, når superoxidionen O_2^- en gang imellem fraspaltes i stedet for O_2 . $R - Fe^{3+}$ reduceres ikke, men binder i stedet et vandmolekyle. Det dannede methæmoglobin, som er brun-grønlignende, kan ikke binde O_2 og bidrager dermed ikke til ilttransporten. Dannelse af methæmoglobin er normalt ikke et problem, da der i blodcellerne findes et enzym, methæmoglobin reductase, som reducerer methæmoglobin til deoxyhæmoglobin. Hos nogle mennesker producerer de røde blodlegemer ikke tilstrækkeligt af dette enzym eller de producerer for meget methæmoglobin, hvilket kan føre til livstruende tilstande.

For at undersøge en blodprøve for oxyhæmoglobin, deoxyhæmoglobin og methæmoglobin kan man lave en spektrofotometrisk undersøgelse af hæmoglobinet. Man måler absorbansen ved bølgelængderne $415nm$, $420nm$ og $430nm$. Ved disse bølgelængder er ekstinktionskoefficienterne¹ i ($M^{-1}cm^{-1}$)

$\lambda(nm)$	Methæmoglobin	Deoxyhæmoglobin	Oxyhæmoglobin
415	$0,98 \cdot 10^5$	$0,93 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^5$
420	$0,60 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^5$
430	$0,25 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	$0,58 \cdot 10^5$

Dermed er matricen med ekstinktionskoefficienterne (enhederne er udeladt)

$$\begin{pmatrix} 0,98 \cdot 10^5 & 0,93 \cdot 10^5 & 1,34 \cdot 10^5 \\ 0,60 \cdot 10^5 & 1,12 \cdot 10^5 & 1,19 \cdot 10^5 \\ 0,25 \cdot 10^5 & 1,47 \cdot 10^5 & 0,58 \cdot 10^5 \end{pmatrix}$$

med invers matrix

$$\begin{pmatrix} 3,46 \cdot 10^{-5} & -4,50 \cdot 10^{-5} & 1,24 \cdot 10^{-5} \\ 1,59 \cdot 10^{-6} & -7,34 \cdot 10^{-6} & 1,14 \cdot 10^{-5} \\ -1,89 \cdot 10^{-5} & 3,80 \cdot 10^{-5} & -1,70 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix}$$

¹ifølge www.biochem.wisc.edu/biochem651/spy1

Hvis bredden af den anvendte kuvette er 1,0 cm, kan man beregne koncentrationerne af de tre former af hæmoglobin ved brug af ligningen (enhederne er udeladt)

$$\begin{pmatrix} c(\text{meth}) \\ c(\text{deoxyh}) \\ c(\text{oxyh}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,46 \cdot 10^{-5} & -4,50 \cdot 10^{-5} & 1,24 \cdot 10^{-5} \\ 1,59 \cdot 10^{-6} & -7,34 \cdot 10^{-6} & 1,14 \cdot 10^{-5} \\ -1,89 \cdot 10^{-5} & 3,80 \cdot 10^{-5} & -1,70 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{415} \\ A_{420} \\ A_{430} \end{pmatrix}$$

Hvis man f.eks. har målt absorbanserne

$$A_{415} = 0,80 \quad A_{420} = 0,76 \quad A_{430} = 0,58$$

bliver

$$\begin{pmatrix} c(\text{meth}) \\ c(\text{deoxyh}) \\ c(\text{oxyh}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,46 \cdot 10^{-5} & -4,50 \cdot 10^{-5} & 1,24 \cdot 10^{-5} \\ 1,59 \cdot 10^{-6} & -7,34 \cdot 10^{-6} & 1,14 \cdot 10^{-5} \\ -1,89 \cdot 10^{-5} & 3,80 \cdot 10^{-5} & -1,70 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,80 \\ 0,76 \\ 0,58 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6,68 \cdot 10^{-7} \\ 2,30 \cdot 10^{-6} \\ 3,89 \cdot 10^{-6} \end{pmatrix}$$

Koncentrationerne bliver dermed

$$c(\text{meth}) = 6,68 \cdot 10^{-7} M \quad c(\text{deoxyh}) = 2,30 \cdot 10^{-6} M \quad c(\text{oxyh}) = 3,89 \cdot 10^{-6} M$$

Udfra disse koncentrationer kan man så vurdere patientens tilstand. Den beskrevne analyse kræver isolering af hæmoglobinet fra blodprøven og stiller store krav til det benyttede spektrofotometer.

I et almindeligt laboratorium kan man f.eks. bestemme koncentrationerne af farvestoffer i Breezers eller i en opløsning, der indeholder både permanganationer MnO_4^- og dichromationer $Cr_2O_7^{2-}$. Først bestemmes ekstinktionskoefficienterne for de enkelte stoffer ved de benyttede bølgelængder, hvorefter man måler prøvens absorbanser ved de samme bølgelængder. Inspiration til undersøgelse af farvestofblandinger findes i hæftet "IKT i kemiundervisningen-i gymnasiet og hf, UVM, 1999.

A Litteratur

- (1) Robert A. Alberty, Balancing complex chemical equations using a hand-held calculator, JCE, 1983, 60, 102
 - (2) P.K. Andersen and G.Bjedov Chemical Stoichiometry Using MATLAB, Department of Freshman Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907
 - (3) G.R. Blakey, Chemical Equation Balancing, Journal of Chemical Education, 1982, 59, 728
 - (4) John H. Kennedy, Balancing chemical equations with a calculator, JCE, 1983, 59, 523
 - (5) Patrick Reany, Balancing chemical equations—opening af can og worms, Arizona Journal Of Natural Philosophy, 1993, Vol 5, 2
-