

Parametre i biologiske eksperimenter

©Halvor Aarnes 2008. Sist oppdatert 15-03-2009

Innhold

Vann og vanndamptrykk	1
Vannpotensial i luft	7
Fordampningsvarmen til vann.....	8
Lufttrykk	8
Sol og solstråling.....	10
pH	14
pH-avhengig CO ₂ -likevekt.....	16
Løselighet av gasser og Henrys lov.....	17
pH-likevekt ammonium og ammoniakk	20
pH-likevekt og fosfat	21
pH, jern og oppløselighetsprodukt.....	22

Vann, lys, pH og temperatur er eksempler på viktige parametre i biologiske eksperimenter som man må holde kontroll på. Uavhengige variable som man endrer uten å være klar over det kan bidra til konfundering. Figurene er tegnet ved hjelp av programmeringsspråket R (se egen bruksanvisning).

Vann og vanndamptrykk

Hvis man gjør et eksperiment ved forskjellig temperatur endrer man samtidig relativ fuktighet (RH), vanndamptrykkdefisitt (VPD) og duggpunkttemperatur, hvem av dem bør man holde konstant ?

Vanndamp, en drivhusgass, har som andre gasser et trykk kalt vanndamptrykk.

Clausius-Clapeyron ligningen er en differensialligning som uttrykker forandring i vanndamptrykk over en ren væske, i vårt tilfelle vann, når temperaturen endrer seg. Ligningen viser stigningen i vanndamptrykk-kurven når temperaturen øker.

$$\frac{dE_0}{dt} = \frac{H}{R \cdot T^2}$$

hvor E_0 er metningsvanndamptrykk, T er absolutt temperatur, R er gasskonstanten $8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ og H er latent fordampningsvarme. Ved integrering gir denne:

$$\ln E_0 = -\frac{H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

Hvor C er en integrasjonskonstant. Imidlertid endrer latent fordampningsvarme seg med temperaturen.

t (°C)	kJ mol ⁻¹	MJ kg ⁻¹	γ (Pa K ⁻¹)
0	45.06	2.501	64.9
5	44.84	2.489	65.2
10	44.63	2.477	65.6
15	44.41	2.465	65.9
20	44.21	2.454	66.1
25	44.00	2.442	66.5
30	43.78	2.430	66.8
35	43.56	2.418	67.2
40	43.35	2.406	67.5
45	43.13	2.394	67.8
50	42.91	2.382	
100	40.68	2.258	
374	0		

Tabell. Fordampningsvarme for vann i kJ mol⁻¹ og MJ kg⁻¹, samt psykrometerkonstanten γ (Pa K⁻¹). MW H₂O: 18.01528. 1kg H₂O=55.50844 mol

$$\frac{dE_0}{dT} = \frac{H}{R \cdot T^2} \cdot (a + b \cdot T + c \cdot T^2) = \frac{e}{R} \cdot \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \right)$$

Hvor E₀ er metningsvann damptrykk, T er absolutt temperatur, R er gasskonstanten 8.314 mol⁻¹ K⁻¹ og H er latent fordampningsvarme som endrer seg med temperaturen ifølge den kvadratiske ligningen.

Denne differensialligningen kan løses ved integrering og gir

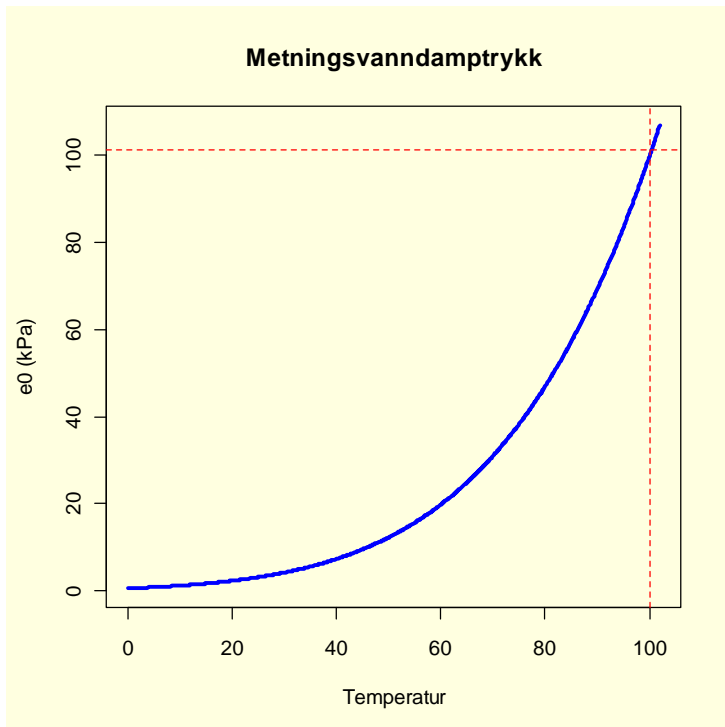
$$\ln E_0 = \frac{1}{R} \cdot \left(-\frac{a}{T} + b \cdot \ln T + c \cdot T \right) + C_2$$

Metningsvann damptrykket over vann kan beregnes ut fra følgende formel:

$$E_0 = \exp \left(52.57633 - \frac{6790.4985}{T} - 5.02808 \cdot \ln T \right)$$

Hvor E₀ er metningsvann damptrykket i kPa og T er absolutt temperatur

```
T0<-273.16
t<-seq(0,102,0.1)
T<-t+T0
E0<-exp(52.57633-(6790.4985/T)-5.02808*log(T))
par(bg="lightyellow")
plot(t,E0,type="l",lwd=3,col="blue",xlab="Temperatur",ylab="e0
(kPa)",main="Metningsvann damptrykk")
abline(v=100,col="green",lty=2)
abline(h=101.3246,col="green",lty=2)
```



Figur. Vanddampmetningstrykk som funksjon av temperatur

Vanddamptrykk over is

Goff Gratch ligningen angir vanddamptrykket over is:
(Smithsonian tables 1984)

$$\log E_0 = -9.09718 \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) - 3.56654 \cdot \log\left(\frac{T_0}{T}\right) + 0.876793 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \log(es_0)$$

Hvor $T_0=273.15$, T er absolutt temperatur (K), es_0 er metningsvanddamptrykket ved 0°C ($=0.611$ kPa). E_0 blir uttrykt i kPa. Logaritmen er med grunntall 10 (Briggske logaritmer) og vi benytter $10^{\log y}=y$. Det finnes en rekke lignende formler: Arden Buck-ligningene, Hyland & Wexler, Magnus-Teten samt Murphy & Koop.

Vanddamptrykk over vann under 0°C

Goff Gratch ligningen som viser vanddamptrykket over underkjølt vann:

$$\log E_0 = -7.90298 \cdot \left(\frac{T_s}{T} - 1\right) + 5.02808 \cdot \log\left(\frac{T_s}{T}\right) - 1.3816 \cdot 10^{-7} \cdot \left(10^{11.344\left(1-\frac{T_s}{T}\right)} - 1\right) + 8.1328 \cdot 10^{-3} \cdot \left(10^{-3.49149\left(1-\frac{T}{T_s}\right)} - 1\right) + \log(es_{100})$$

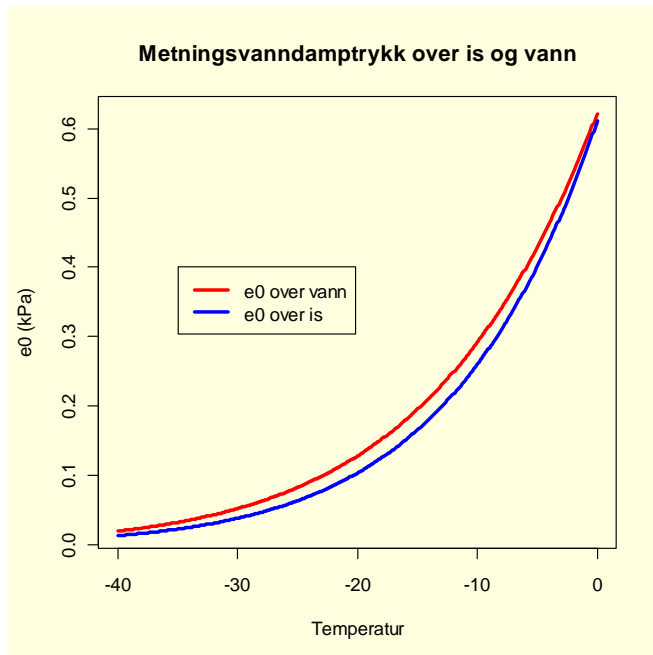
T_s er damppunktet (kokepunktet) 373.16 , es_{100} er vanddamptrykket ved kokepunktet (101.3246 kPa).

```
T0<-273.16
Ts<-373.16
t<-seq(-40,0,0.1)
T<-t+T0
```

```

#Goff og Gratch ligningen over vann <0oC
es<-101.3246
logE0va<- -7.90298*(TS/T-1)+5.02808*log10(TS/T)-1.3816*10^-7*((10^(11.344*(1-T/TS)-1))
+ 8.1328*10^-3*10^(-3.49149*(TS/T)-1)-1)+log10(es)
E0va<-10^(logE0va)
par(bg="lightyellow")
plot(t,E0va,type="l",lwd=3,col="red",xlab="Temperatur",ylab="e0
(kPa)",main="Metningsvanndamptrykk over is og vann")
#Goff og Gratch ligningen over is
logE0is<- (-9.09718*((T0/T)-1)-3.56654*log10(T0/T)+0.876793*(1-(T/T0))+log10(0.611))
E0is<-10^(logE0is)
lines(t,E0is,lwd=3,col="blue")
legend(-35,0.4,c("e0 over vann","e0 over is"),
lty=c(1,1), lwd=c(3,3),col=c("red","blue"))

```



Figur. Metningsvanndamptrykk over is og vann lavere enn 0°C. Dette har stor biologisk betydning ved adaptasjon til frost, hvor vann beveger seg til steder hvor det allerede er dannet is.

```

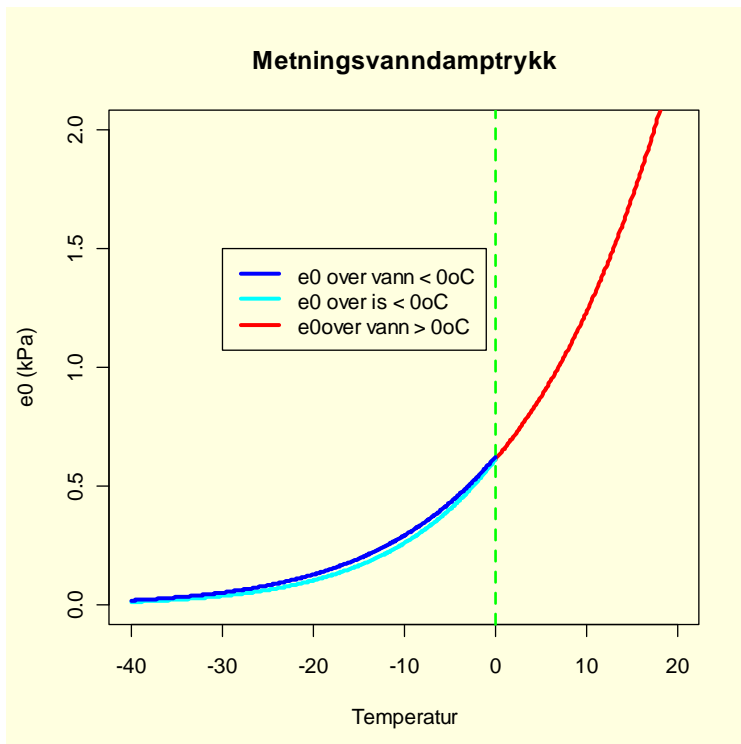
T0<-273.16
t<-seq(0,20,0.1)
T<-t+T0
E0<-exp(52.57633-(6790.4985/T)-5.02808*log(T))
par(bg="lightyellow")
plot(t,E0,type="n",xlab="Temperatur",ylab="e0 (kPa)",ylim=c(0,2),xlim=c(-40,20),
main="Metningsvanndamptrykk")
lines(t,E0,type="l",lwd=3,col="red",xlab="Temperatur",ylab="e0
(kPa)",main="Metningsvanndamptrykk")
t<-seq(-40,0,0.1)
T<-t+T0
logE0is<- (-9.09718*((T0/T)-1)-3.56654*log10(T0/T)+0.876793*(1-(T/T0))+log10(0.611))
E0is<-10^(logE0is)
lines(t,E0is,type="l",lwd=3,col="cyan")
abline(v=0,lty=2,col="green",lwd=2)
TS<-373.16
t<-seq(-40,0,0.1)
T<-t+T0
es<-101.3246
logE0va<- -7.90298*(TS/T-1)+5.02808*log10(TS/T)-1.3816*10^-7*((10^(11.344*(1-T/TS)-1))
+ 8.1328*10^-3*10^(-3.49149*(TS/T)-1)-1)+log10(es)
E0va<-10^(logE0va)

```

```

lines(t,E0va,type="l",lwd=3,col="blue")
legend(-30,1.5,c("e0 over vann < 0oC","e0 over is < 0oC", "e0over vann > 0oC"),
lty=c(1,1,1), lwd=c(3,3,3),col=c("blue", "cyan", "red"))

```



Duggpunkttemperatur er den temperaturen som luften må kjøles ned til for at det skal dannes dugg fra vanddamp som kondenserer. Etersom den relative fuktigheten i lufta øker så blir duggpunkttemperaturen mer lik lufttemperaturen. Hvis man kjenner relativ fuktighet (RH) og lufttemperaturen T så kan man bestemme duggpunkttemperaturen Td ut fra **Magnus-Tetens tilpasningen**

$$t_d = \frac{b \cdot g}{a - g}$$

Hvor $a=17.27$ og $b=237.7^\circ\text{C}$, t er temperatur i $^\circ\text{C}$.

$$g = \frac{a \cdot t}{b + t} + \ln\left(\frac{RH}{100}\right)$$

Den gir en god approksimasjon fra $t= 0-60^\circ\text{C}$ og duggpunkt fra $0-50^\circ\text{C}$.

Vanndamptrykkdeficit (VPD) = $E0 - e$
 $e = E0 - \gamma(t_t - t_v)$

```

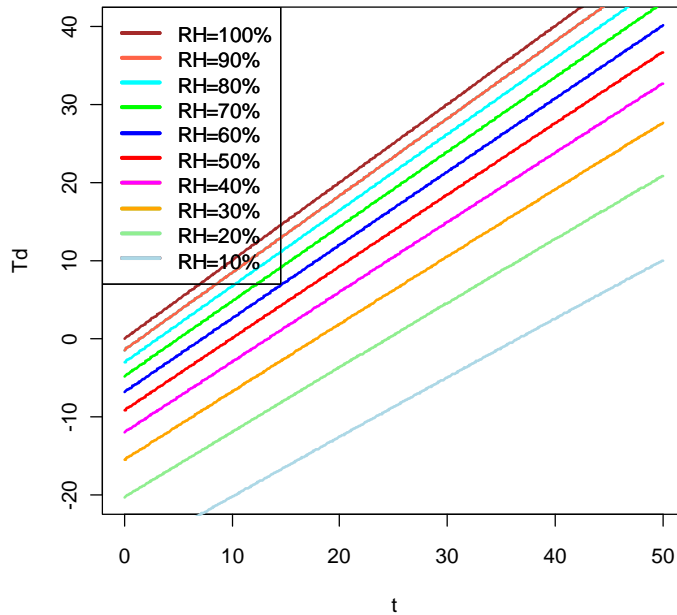
t<-seq(0,50,0.1)
a<-17.27
b<-237.7
RH<-90
g<-a*t/(b+t)+log(RH/100)
Td<-b*g/(a-g)

```

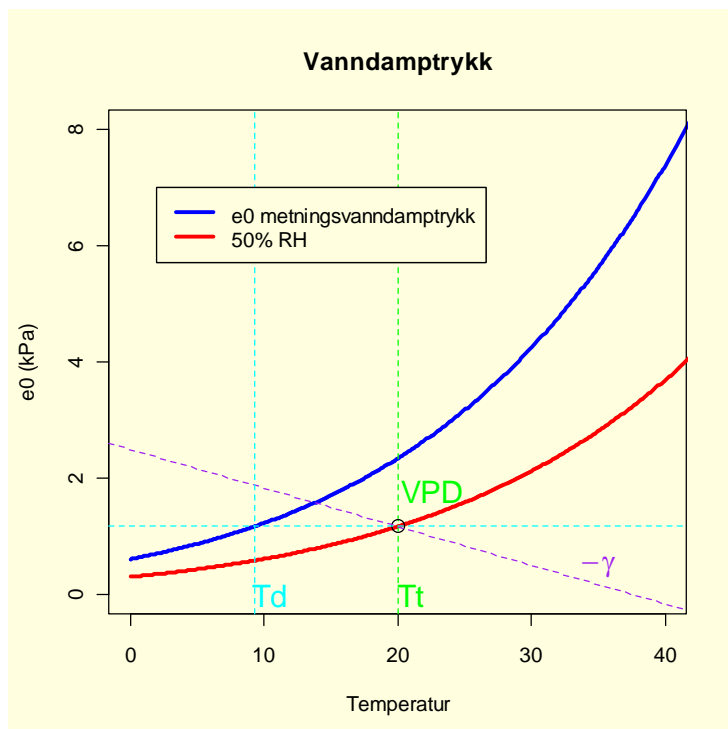
```

plot(t,Td,type="l",col="red",lwd=2)
lines(t,Td,col="tomato",lwd=2)
legend("topleft",c("RH=100%","RH=90%","RH=80%","RH=70%","RH=60%","RH=50%","RH=40%","RH=30%","RH=20%","RH=10%"),
lty=c(1,1,1,1,1,1,1,1,1,1), lwd=c(3,3,3,3,3,3,3,3,3,3),
col=c("brown","tomato","cyan","green","blue","red","magenta","orange","lightgreen","lightblue"
))

```



Figur. Duggpunkttemperatur som funksjon av temperatur. Fra RH 10-100% .



Figur. Sammenheng mellom tørt termometertemperatur (T_t , 20°C), duggpunkttemperatur (T_d , 9.254°C), og vått termometertemperatur

(Tv, Hvor på figuren ?) ved 50% RH. Metningsvann damptrykk ved 20°C: 2.339901 kPa, og vand damptrykk ved 50% RH= 1.169951. Psykrometerkonstant $\gamma = -0.0661 \text{ kPa K}^{-1}$. VPD (vand damptrykkdeficit) er lik $e_0 - e$. $RH = e/e_0 \cdot 100$

Vi kan uttrykke vand dampinnholdet i luften som en **molbrøk**. Molbrøken for vand damp i luft (w_L):

$$w_L = \frac{e}{P} = \frac{n_w}{N}$$

hvor P er lufttrykket, e er vand damptrykket, N er antall mol og n_w er antall mol vann. Molbrøken blir derved med hhv. måleenheten $\text{Pa} \cdot \text{kPa}^{-1}$ eller $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hvis vand damptrykket er 1.27 kPa og lufttrykket er 101.3 kPa så blir molbrøken for vand damp:

$$w_L = 1.27 \cdot 10^3 / 101.3 = 12.54 \text{ Pa kPa}^{-1}$$

Bruk molbrøk og ikke konsentrasjon når du regner med mengden gass i luft.

Vannpotensial i luft

Vi kan beregne vannpotensialet i luft ut fra formelen:

$$\Psi = \frac{R \cdot T}{V_v} \cdot \ln \frac{RH}{100}$$

Hvor R er gasskonstanten $8,31441 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, T er absolutt temperatur, RH er relativ fuktighet i %, V_v er molvolumet for vann. Ψ er vannpotensialet i MPa ved 20°C (293K) er

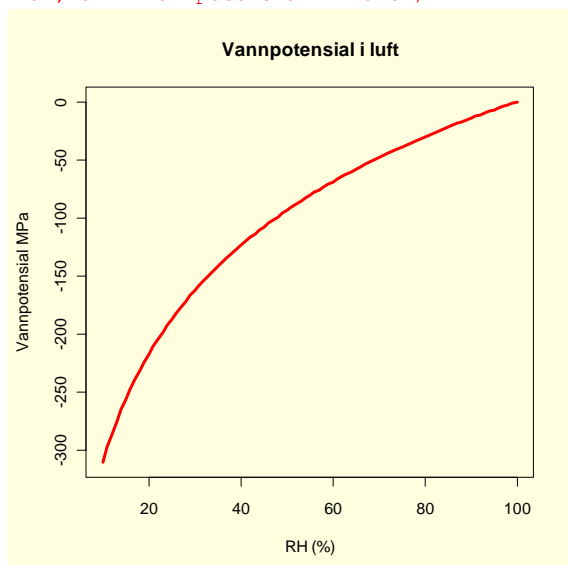
$$RT/V_v = 135 \text{ MPa}$$

```
RH<-seq(10,100,1)
```

```
psi<-135*log(RH/100)
```

```
par(bg="lightyellow")
```

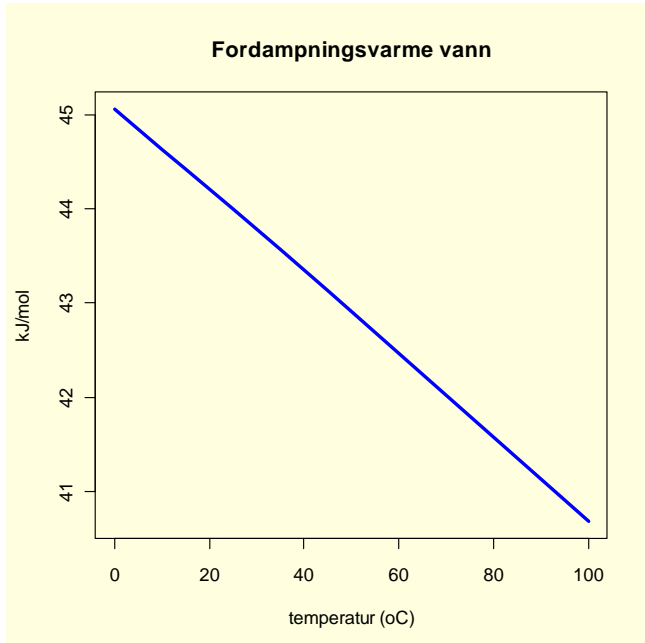
```
plot(RH,psi,type="l",col="red",lwd=3,xlab="RH (%)", ylab="Vannpotensial MPa",main="Vannpotensial i luft")
```



Figur. Vannpotensial i luft ved 20°C.

Fordampningsvarmen til vann

```
t<-c(0,10,20,25,30,40,50,100)
H<-c(45.06,44.63,44.21,44.00,43.78,43.35,42.91,40.68)
par(bg="lightyellow")
plot(t,H,cex=2,type="l",lwd=3,col="blue",xlab="temperatur (oC)",ylab="kJ/mol",main="Fordampningsvarme vann")
```



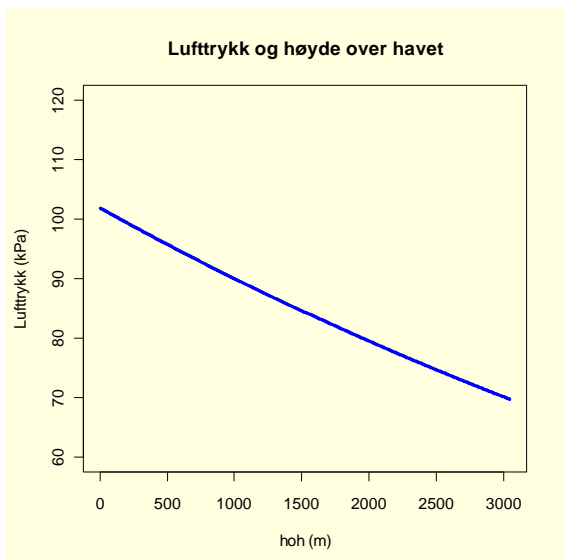
Figur. Fordampningsvarmen til vann ved forskjellig temperatur.

Lufttrykk

Lufttrykket varierer med høyden over havet:

$$p = 101.86425 \cdot e^{-1.24087 \cdot 10^{-4} \cdot h} \quad 0 - 1524 \text{ moh}$$
$$p = 102.12563 \cdot e^{-1.25184 \cdot 10^{-4} \cdot h} \quad 1525 - 3048 \text{ moh}$$

```
h1<-seq(0,1524,1)
p1<-101.86425*exp(-1.24087*10^-4*h1)
h2<-seq(1525,3048,1)
p2<-102.12563*exp(-1.25184*10^-4*h2)
par(bg="lightyellow")
plot(h1,p1,type="l",col="blue",lwd=3,xlim=c(0,3050), ylim=c(60,120), xlab="hoh
(m)",ylab="Lufttrykk (kPa)",
main="Lufttrykk og høyde over havet")
lines(h2,p2,type="l",col="blue",lwd=3)
```

Figur. Lufttrykk som funksjon av hoh.

Innhold av lufta i troposfæren:

Gass	Konsentrasjon (volum %)
Nitrogen (N ₂)	≈ 78%
Oksygen (O ₂)	≈ 21%
Vanndamp (H ₂ O)	≈ 0.2 - 3%
Argon (Ar)	≈ 0.9%
Karbondioksid (CO ₂)	≈ 0.038% = 380 ppm = 380 μmol/mol
Neon (Ne)	≈ 0.002% = 20 ppm
Helium (He)	≈ 0.00005% = 5 ppm
Ozon (O ₃), CO, NH ₃ , SO ₂ , NO _x	≈ <0.00001% = 0.1 ppm

Standard atmosfæretrykk (STP) er 101325 Pa = 1.013 bar = 760 mm Hg. Trykket (P) til en gass er avhengig av volum (V), temperatur (T) og antall mol av gassen (n), R er gasskonstanten.

Gasslovene

Boyle-Mariottes lov: Trykk ganger volum er konstant

$$V \cdot P = \text{konstant}$$

Gay-Lussacs lov: Volumet for en bestemt gasmengde ved konstant trykk er proporsjonal med temperaturen:

$$\frac{V}{T} = \text{konstant}$$

Ved å sette disse to lovene sammen får vi den generelle gassloven:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{konstant}$$

Avogadros lov: Like volumer gass under like ytre betingelser inneholder samme antall molekyler. 1 mol inneholder Avogadros tall partikler:

$6.022 \cdot 10^{23}$ partikler. Molvolumet ved 0°C og 0.1013 MPa er 22.414 liter.

Molvolumet ved en annen temperatur bestemmes vha. Gay-Lussacs. Ved å bringe inn Avogadros lov får den generelle gassloven formen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Daltons lov om partialtrykk sier at i en gassbladning hvor gassene ikke reagerer med hverandre er partialtrykket til hver gass lik trykket som den utøver alene, og totaltrykket (P) er summen av partialtrykkene (p_n):

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Sol og solstråling

Soldeklinasjon

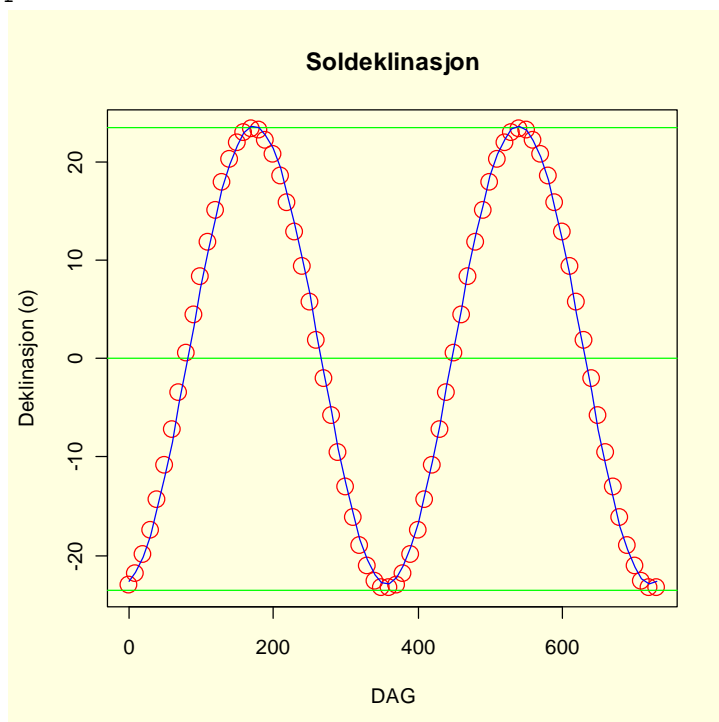
	DATO	DEKLIN	DAG		DATO	DEKLIN	DAG		DATO	DEKLIN	DAG
1	1.01	-23.0	0	13	5.01	15.1	120	25	8.29	9.4	240
2	1.11	-21.8	10	14	5.11	17.9	130	26	9.08	5.7	250
3	1.21	-19.9	20	15	5.21	20.2	140	27	9.18	1.9	260
4	1.31	-17.4	30	16	5.31	21.9	150	28	9.28	-2.0	270
5	2.10	-14.4	40	17	6.10	23.0	160	29	10.08	-5.8	280
6	2.20	-10.9	50	18	6.20	23.4	170	30	10.18	-9.6	290
7	3.02	-7.2	60	19	6.30	23.2	180	31	10.28	-13.1	300
8	3.12	-3.4	70	20	7.10	22.2	190	32	11.07	-16.2	310
9	3.22	0.6	80	21	7.20	20.7	200	33	11.17	-19.0	320
10	4.01	4.5	90	22	7.30	18.5	210	34	11.27	-21.1	330
11	4.11	8.3	100	23	8.09	15.9	220	35	12.07	-22.6	340
12	4.21	11.8	110	24	8.19	12.8	230	36	12.17	-23.3	350
								37	12.27	-23.3	360

Fra Almanakk for Norge. UiO 196(2009)45

Ligning for sesongvariasjon er en lineær modell:

$$y = a + b \cdot \sin(2\pi t) + c \cdot \cos(2\pi t) + e$$

Vi kan bestemme koeffisientene i modellen og bruke den til å prediktere



Soldeklinasjon ved sommersolverv 21. juni: $+23.5^\circ$,
vintersolverv 21. desember: -23.5° , vårjevndøgn 20. mars og
høstjevndøgn 22. september: 0° .

```

deklin2<-read.table("//darwin/kurs/bio2150/R/deklin2b.txt",header=T)
attach(deklin2)
names(deklin2)
par(bg="lightyellow")
plot(DAG,DEKLIN, col="red",cex=2,ylab="Deklinasjon (o)", main="Soldeklinasjon")
abline(h=0,col="green")
abline(h=23.5,col="green")
abline(h=-23.5,col="green")
day<-seq(0,730,10)
t<-day/365.2632
model<-lm(DEKLIN~sin(2*pi*t)+cos(2*pi*t))
summary(model)
lines(DAG,predict(model),col="blue")

```

Lys er en viktig parameter innen biologi. Lys kan måles **fotometrisk** (lux), **radiometrisk** (W m^{-2}) eller som **kvantefluks** ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Vi måler kvantefluks i området 400-700 nm. Ifølge **Plancks strålingsfordelingsformel** kan vi finne utsendelsen av elektromagnetisk stråling fra et objekt

$$I(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1}$$

Hvor Plancks konstant $h=6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Lyshastigheten $c=299792458 \text{ m s}^{-1}$

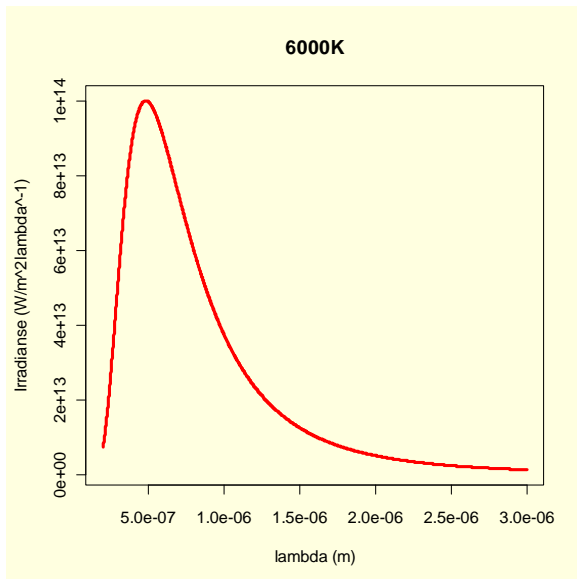
Bolzmans konstant $k= 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T er absolutt temperatur (Kelvin)

```

h<-6.6260693*10^(-34)
c<-299792458
k<-1.3806505*10^(-23)
T<-6000
par(bg="lightyellow")
lambda<-seq(200*10^-9,3000*10^-9,1*10^-9)
planck<-(2*pi*c^2*h/lambda^5)*1/(exp(h*c/(lambda*k*T))-1)
plot(lambda,planck,type="l",col="red",lwd=3,xlab="lambda (m)",ylab="Irradianse (W/m^2lambda^-1)",main="6000K")

```

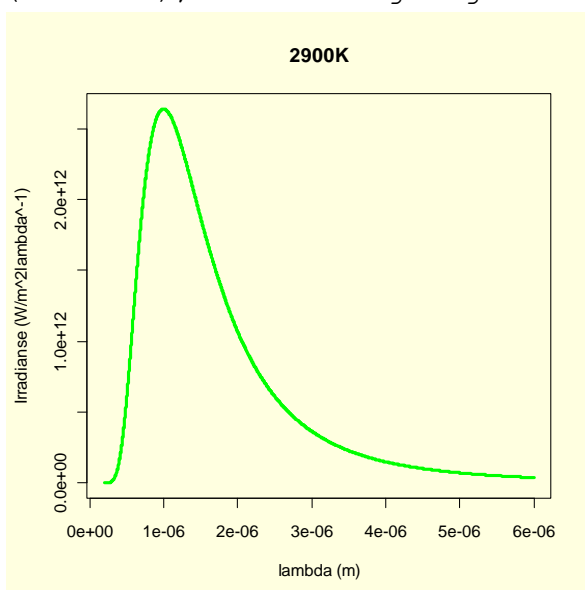


Figur. Spektralfordeling fra utsendelse av "svart legeme" 6000K tilsvarende overflatetemperaturen på sola. Maksimal utstråling ved bølgelengde ca. 500 nm.

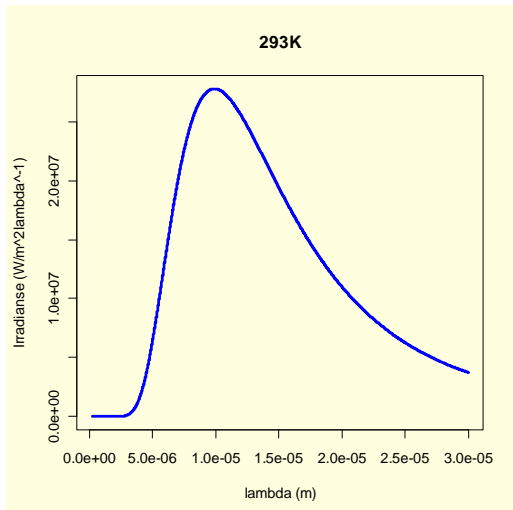
Ved derivasjon av Plancks strålingsfordelingsformel og den deriverte settes lik 0 finner vi bølgelengden hvor vi har maksimal energiutstråling (**Wiens forskyvningslov**):

$$\lambda_{max} = \frac{2.898 \cdot 10^6}{T}$$

For eksempel gir 6000K maksimal utstråling ved 483 nm. I en vanlig glødelampe er temperaturen i wolframtråden ca. 2900K som gir maksimal utstråling ved ca. 1000 nm. Et objekt ved 20°C (293K) vil ha maksimal utstråling ved ca. 9.89 μm (9890 nm), altså langbølget varmestråling.



Figur. Energiutstråling fra en wolframtråd ved 2900K



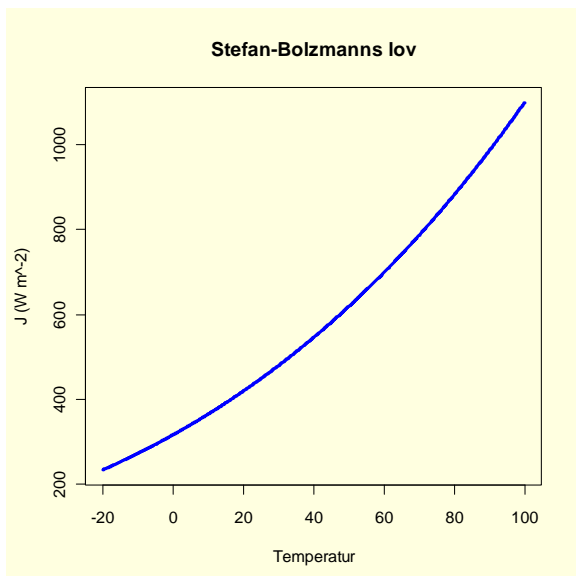
Figur. Energiutstråling fra et objekt med 20°C.

Integrerer vi arealet under Plancks strålingsfordelingsformel finner vi den totale utstrålingen (energifluksen J) fra et objekt ifølge **Stefan-Bolzmanns lov**:

$$J = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

Hvor Stefan-Bolzmanns konstant $\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$.

Emmisiviteten $\epsilon = 1$ hvis all stråling blir sendt ut. Total mengde utstrålt energi er fjerde potens av absolutt temperatur.



Figur. Stefan-Bolzmanns lov som viser energifluks som funksjon av temperatur.

```
T0<-273.15
t<-seq(-20,100,0.1)
T<-t+T0
sigma<-5.673*10^-8
J<-sigma*T^4
par(bg="lightyellow")
plot(t,J,type="l",lwd=3,col="blue",xlab="Temperatur",ylab="J (W m^-2)",main="Stefan-Bolzmanns
lov")
```

Energien til lys (E) er gitt ved Plancks konstant (h) ganger frekvens (ν):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

For eksempel vil energien til et foton blått lys (440 nm) (hc=1240 eV nm, 1 eV=1.602·10⁻¹⁹J) bli: E=1240/440 = 2.82 eV

Vi er interessert i energien per mol fotoner (N) som er lik Avogadros tall 6.022·10²³ partikler

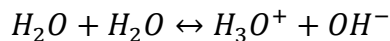
$$E = N \cdot h \cdot \nu = N \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Energien til 1 mol blå fotoner (440 nm) blir:

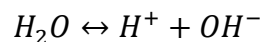
$$E = (6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (6.82 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 272 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

pH

Vann deltar i ionisasjonsreaksjonen:



Vi skriver denne ofte forenklet:



Dette gir likevektsreaksjonen med **likevektskonstanten** K_c :

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2} = K_c$$

Vi har:

$$\frac{\text{Vekt}}{\text{Molekylvekt}} = \text{antall mol}$$

Vann har tetthet 1·10³ g L⁻¹, og molekylvekt 18, noe som gir vannkonsentrasjon 55.6 mol L⁻¹ = 55.6 M, en konstant verdi som vi kan kombinere med K_c og lage en ny likevekts konstant for vann K_v :

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_c \cdot [H_2O]^2 = K_c \cdot [55.6]^2 = K_v$$

pH er minus til den Briggske logaritmen (grunntall 10) til konsentrasjonen av H⁺:

$$pH = -\log[H^+]$$

Kjenner vi pH kan vi regne ut H⁺-konsentrasjonen:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Vi har også:

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (25^\circ C)$$

Hvor K_v endrer seg med temperaturen:

```

t<-c(0,10,20,25,30,40,50,60)
Kv<-c(1.5*10^-15,3*10^-15,6.8*10^-15,1*10^-14,1.5*10^-14,3*10^-14,5.5*10^-14,9.5*10^-14)
tKv<-cbind(t,Kv)
tKv
par(bg="lightyellow")
plot(t,Kv,pch=16,cex=1.5,col="blue",xlab="oC",ylab="Likevektskonstant
Kv",main="Likevektskonstanten for vann")

```

```

      t      Kv
[1,]  0 1.5e-15
[2,] 10 3.0e-15
[3,] 20 6.8e-15
[4,] 25 1.0e-14
[5,] 30 1.5e-14
[6,] 40 3.0e-14
[7,] 50 5.5e-14
[8,] 60 9.5e-14

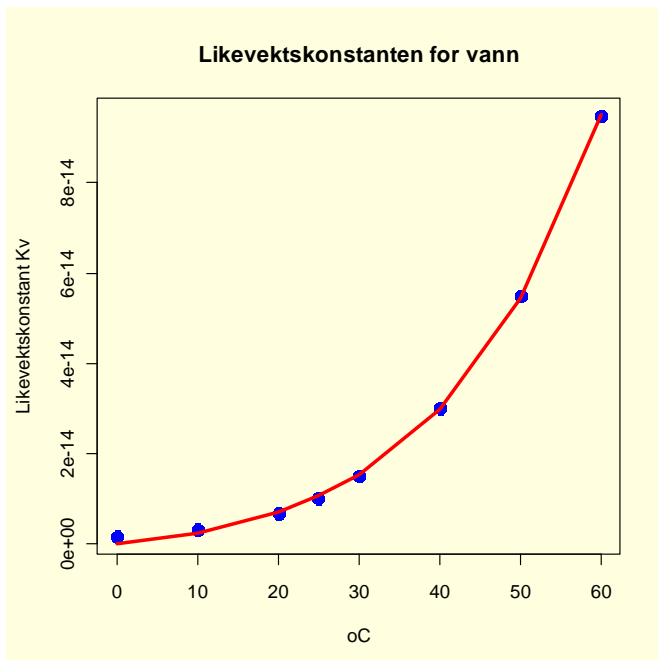
```

Vi kan modellere en ikkelineære funksjon $y=a*x*e^{bx}$
Hvor vi først må gjette på initialverdier for a og b:

```

model<-nls(Kv~a*t*exp(b*t),start=list(a=10^-16,b=0.04))
summary(model)
lines(t,predict(model),col="red",lwd=3)

```



Figur. Likevektskonstanten for vann ved forskjellig temperatur. Vi ser at modellen ikke er helt god for de laveste verdiene, slik at modellen bør egentlig forbedres. De modellerte verdier for a og b finner vi i:

Formula: $Kv \sim a * t * \exp(b * t)$

Parameters:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
a	1.653e-16	7.851e-18	21.05	7.49e-07 ***
b	3.770e-02	8.483e-04	44.44	8.69e-09 ***

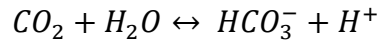
Vi har den generelle **Henderson-Hasselbalch-ligningen**:

$$pH = pK_a - \log \frac{[Konjugert\ syre]}{[Konjugert\ base]}$$

Hvor $pK_a = -\log(K_a)$

pH-avhengig CO₂-likevekt

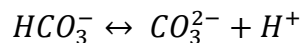
Likevekten mellom CO₂ og hydrogenkarbonat (bikarbonat, HCO₃⁻):



$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[CO_2]} = K_{c1}$$

$$pH = pK_1 - \log \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}$$

Likevekten mellom bikarbonat og karbonat (CO₃²⁻):



$$\frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} = K_{c2}$$

$$pH = pK_2 - \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

Ved 20°C er $pK_1=6.392$ og $pK_2=10.38$.

Det er mer karbondioksid i vann enn det man forventer ut fra **Henrys lov** siden karbondioksid finnes i andre former som virker som buffersystem. Det er en kalsium-karbonsyrelikevekt:



Aragonitt er et polymorft CaCO₃ som finnes i flere former og inngår i kalkskall hos marine organismer.

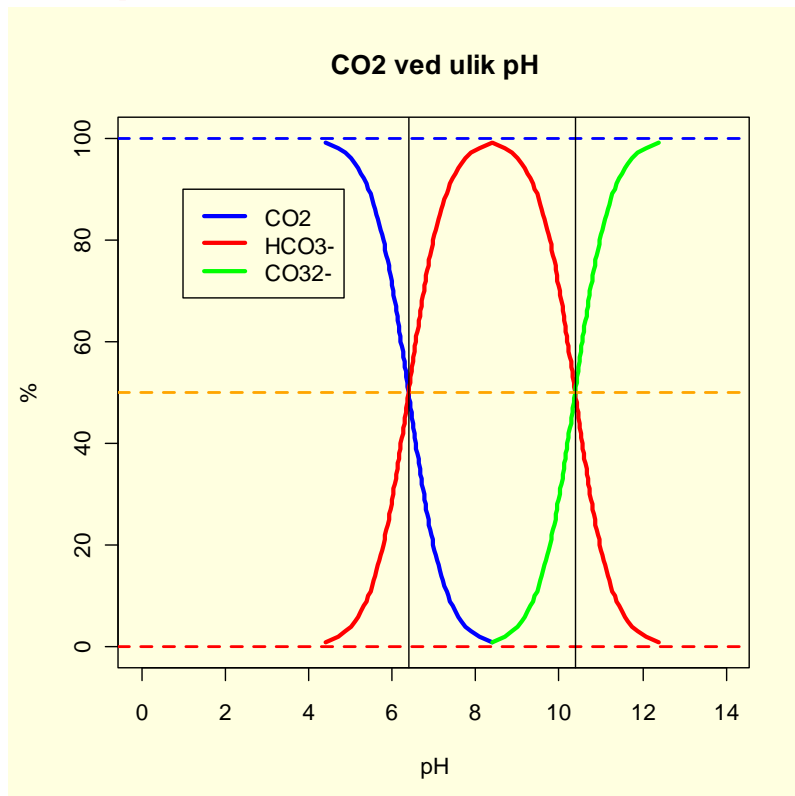
```
pK1<-6.39
HCO3<-seq(0,100,1)
CO2<-c(100:0)
pH<-pK1-log10(CO2/HCO3)
par(bg="lightyellow")
plot(pH,CO2,type="l",col="blue",lwd=3,xlim=c(0,14),xlab="pH",ylab="%",main="CO2 ved ulik pH")
lines(pH,HCO3,col="red",lwd=3)
pK2<-10.38
HCO32<-c(100:0)
CO3<-seq(0,100,1)
pH2<-pK2-log10(HCO32/CO3)
lines(pH2,HCO32,col="red",lwd=3)
lines(pH2,CO3,col="green",lwd=3)
abline(h=100,lty=2,col="blue",lwd=2)
abline(h=0,lty=2,col="red",lwd=2)
abline(h=50,lty=2,col="orange",lwd=2)
```



```

legend(1,90,c("CO2","HCO3-","CO32-"),lty=c(1,1,1),lwd=c(3,3,3),
col=c("blue","red","green"))
abline(v=pK1)
abline(v=pK2)

```



Figur. Forskjellige former av CO_2 ved forskjellig pH (Bjerrumdiagram). Ved pK_a -verdiene er det like mye av hver av de to formene. CO_2 dominerer ved sur pH, etterhvert som pH stiger blir det relativt mindre CO_2 , og mengden HCO_3^- øker, deretter minker mengden HCO_3^- og mengden CO_3^{2-} øker, sistnevnte dominerer ved høy pH.

Totalt oppløst uorganisk karbon (DIC):

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Løselighet av gasser og Henrys lov

Løselighet av gasser i væsker avhenger av fire faktorer:

1. Partialtrykket til gassen, og løseligheten øker med økende partialtrykk.
2. Temperaturen til løsningsmiddelet. Løseligheten minsker med økende temperatur.
3. Hvor mye salt det er i løsningen. Løseligheten minsker med økende saltinnhold.
4. Absorpsjonskoeffisienten til gassen.

Henrys lov: partialtrykket til en gass over løsningen p_{gass} er proporsjonal med molbrøken til gassen i løsningen (χ_{gass}), k_{gass} er løselighetskoeffisienten:

$$p_{gass} = k_{gass} \cdot \chi_{gass}$$

Hvis antall mol andre stoffer er mye mindre i forhold til mol vann (n_v) kan molbrøken for gassen forenkles:

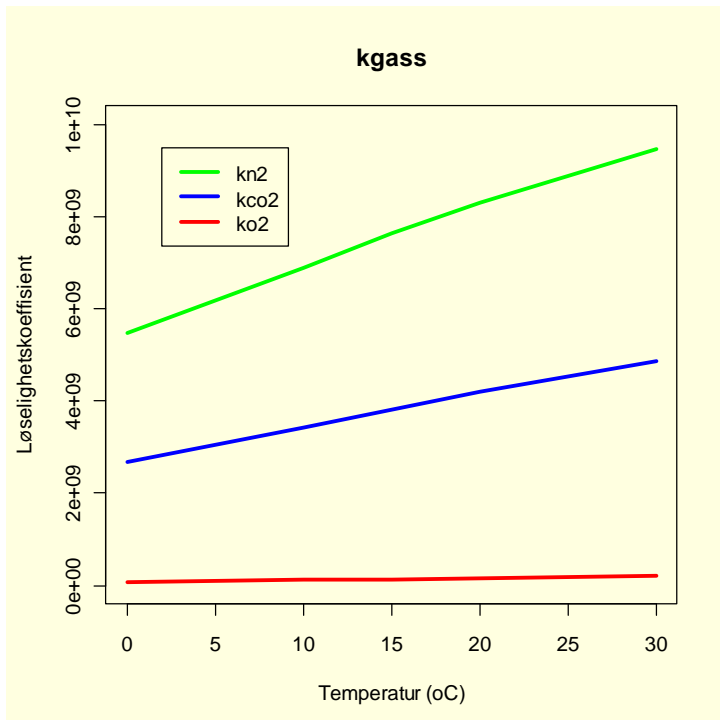
$$\chi_{gass} \approx \frac{n_{gass}}{n_v}$$

Dette kan settes inn i Henrys lov og vi får:

$$n_{gass} = \frac{p_{gass} \cdot n_{gass}}{k_{gass}}$$

Løselighetskoeffisientene (k_{gass} i måleenhet Pa) for nitrogen (kn_2), oksygen (ko_2) og karbondioksid (kco_2) ved forskjellig temperatur ($t, ^\circ C$) er gitt ved

```
t<-c(0,10,15,20,30)
kn2<-c(5.48*10^9,6.89*10^9,7.63*10^9,8.29*10^9,9.47*10^9)
ko2<-c(2.68*10^9,3.41*10^9,3.81*10^9,4.19*10^9,4.85*10^9)
kco2<-c(0.072*10^9,0.113*10^9,0.123*10^9,0.144*10^9,0.195*10^9)
tab<-cbind(t,kn2,ko2,kco2);tab
  t      kn2      ko2      kco2
[1,]  0 5.48e+09 2.68e+09 7.20e+07
[2,] 10 6.89e+09 3.41e+09 1.13e+08
[3,] 15 7.63e+09 3.81e+09 1.23e+08
[4,] 20 8.29e+09 4.19e+09 1.44e+08
[5,] 30 9.47e+09 4.85e+09 1.95e+08
>
par(bg="lightyellow")
plot(t,kn2,type="l",col="green",lwd=3,ylim=c(1*10^7,10*10^9),
xlab="Temperatur (oC)", ylab="Løselighetskoeffisient", main="kgass")
lines(t,ko2,col="blue",lwd=3)
lines(t,kco2,col="red",lwd=3)
legend(2,9.5*10^9,c("kn2","kco2","ko2"),lty=c(1,1,1),lwd=c(3,3,3),
col=c("green","blue","red"))
```



Vi ser at forholdet mellom oksygen og karbondioksid endrer seg når temperaturen øker, det blir forholdsvis mer oksygen enn karbondioksid ved økende temperatur, noe som bl.a. forklarer at fotorespirasjon øker med økende temperatur.

Hvis partialtrykket til CO₂ p_{co2}=38 Pa ved 20°C så blir konsentrasjonen av CO₂ i væsken:

$$c_{CO_2} = \frac{p_{CO_2} \cdot c_v}{k_{CO_2}} = \frac{38 Pa \cdot 55.6 mol L^{-1}}{0.144 \cdot 10^9 Pa} = 14.67 \mu mol L^{-1}$$

Temperatur (oC)	K _{nitrogen} (Pa·10 ⁹)	K _{oksygen} (Pa·10 ⁹)	K _{karbondioksid} (Pa·10 ⁹)
0	5.48	2.68	0.072
10	6.89	3.41	0.113
15	7.63	3.81	0.123
20	8.29	4.19	0.144
30	9.47	4.85	0.195

Løselighetskoeffisienter for nitrogen, oksygen og karbondioksid.

Løses fast stoff i vann senkes vanndamptrykket over oppløsningen. For tynne løsninger gjelder **Raoult's lov**.

$$\frac{e}{e_0} = \gamma \cdot \chi_v$$

Hvor e er vanndamptrykket over oppløsningen, e₀ er vanndamptrykket over rent vann og χ_v er molbrøken av vannet i oppløsningen.

Lavere vanddamptrykk over en oppløsning gir **frysepunktdepresjon** (ΔT):

$$\Delta T = E_k \cdot m_{osmol}$$

Hvor $E_k = -1.858 \text{ K kg mol}^{-1}$ for vann.

pH-likevekt ammonium og ammoniakk

Det er en pH-avhengig likevekt mellom ammonium (NH_4^+) og ammoniakk (NH_3), sistnevnte er en stikkende illuluktende giftig gass.

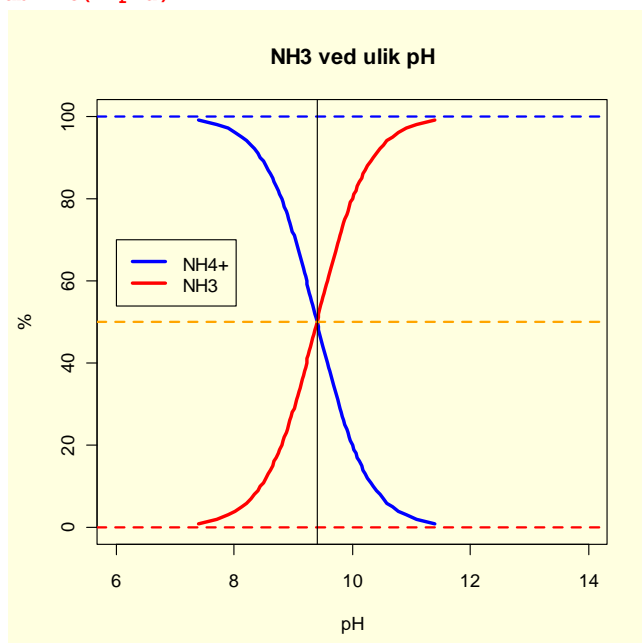


$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right)$$

Hvor $\text{p}K_a = 9.40$ (20°C).

```
pKa<-9.40
NH3<-seq(0,100,1)
NH4<-c(100:0)
pH<-pKa-log10(NH3/NH4)
par(bg="lightyellow")
plot(pH,NH3,type="l",col="blue",lwd=3,xlim=c(6,14),xlab="pH",ylab="%",main="NH3 ved ulik pH")
lines(pH,NH4,col="red",lwd=3)
abline(h=100,lty=2,col="blue",lwd=2)
abline(h=0,lty=2,col="red",lwd=2)
abline(h=50,lty=2,col="orange",lwd=2)
legend(6,70,c("NH4+","NH3"),lty=c(1,1),lwd=c(3,3),
col=c("blue","red"))
abline(v=pKa)
```

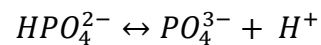
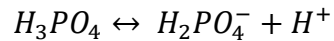


Vi ser av figuren at ved økende pH blir det en økende andel av ammoniakk.

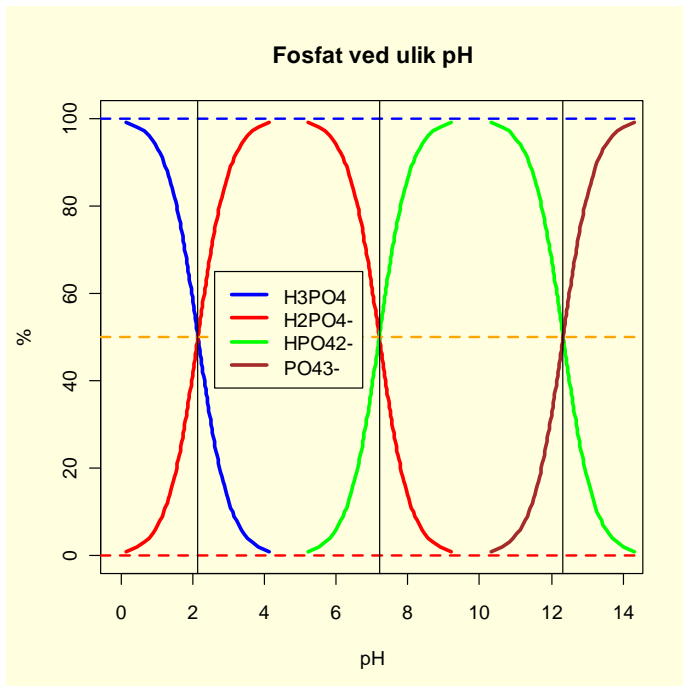
pH-likevekt og fosfat

Vi har følgende pH-likevekter med følgende pK_a -verdier:

$pK_1=2.15$, $pK_2=7.20$, $pK_3=12.33$

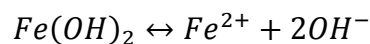
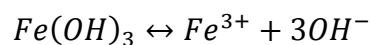


```
par(bg="lightyellow")
plot(pH,H3PO4,type="l",col="blue",lwd=3,xlim=c(0,14),xlab="pH",ylab="%",main="Fosfat ved ulik
pH")
lines(pH,H2PO4,col="red",lwd=3)
pK2<-7.20
H2PO4b<-c(100:0)
HPO4<-seq(0,100,1)
pH2<-pK2-log10(H2PO4b/HPO4)
lines(pH2,H2PO4b,col="red",lwd=3)
lines(pH2,HPO4,col="green",lwd=3)
pK3<-12.33
HPO4b<-c(100:0)
PO4<-seq(0,100,1)
pH3<-pK3-log10(HPO4b/PO4)
lines(pH3,HPO4b,col="green",lwd=3)
lines(pH3,PO4,col="brown",lwd=3)
abline(h=100,lty=2,col="blue",lwd=2)
abline(h=0,lty=2,col="red",lwd=2)
abline(h=50,lty=2,col="orange",lwd=2)
abline(v=pK1)
abline(v=pK2)
abline(v=pK3)
legend(2.6,65,c("H3PO4","H2PO4-","HPO42-","PO43-"),lty=c(1,1,1,1),lwd=c(3,3,3,3),
col=c("blue","red","green","brown"))
```



pH, jern og oppløselighetsprodukt

Jern eksisterer i tre hovedformer: toverdige Fe^{2+} (ferro), treverdige Fe^{3+} (ferri) og metallisk jern (Fe). Alle organismer i en oksygenatmosfære har vanskeligheter med å ta opp jern. Jernmangel gir anemi hos pattedyr og klorose hos planter. Noen organismer bruker **sideroforer** for å assimilere jern. Bakteriesideroforer kan være peptider med hydroksamsyrer ($-\text{CONOH}$) som kan binde jern som hydroksamater. Fytosideroforer er basert på karboksylsyrer, amino- og hydroksylgrupper. Oppløselighetsproduktet (25°C) for treverdige og toverdige jern er henholdsvis $1.6 \cdot 10^{-39}$ og $7.9 \cdot 10^{-16}$.



$$K_{\text{sp}} = 1.6 \cdot 10^{-39} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

Dette betyr svært lave konsentrasjoner av Fe^{3+} i luft, og jo høyere pH desto lavere konsentrasjon. Ved $\text{pH}=7$ er $[\text{OH}^-]=10^{-7}$ dvs. $[\text{Fe}^{3+}] = 1.6 \cdot 10^{-39} / 10^{-21} = 1.6 \cdot 10^{-18}$ M. Altså en meget lav Fe^{3+} -konsentrasjon.

Ved $\text{pH}=4$ er $[\text{OH}^-]=10^{-10}$ dvs. $[\text{Fe}^{3+}] = 1.6 \cdot 10^{-39} / 10^{-30} = 1.6 \cdot 10^{-9}$ M. Det vil si en milliardøkning i konsentrasjonen ved å senke pH fra 7 til 4. Ved jernmangel kan planter utnytte dette ved å

senke pH i rotsonen. I sjøvann med høy pH kan jernkonsentrasjonen bli svært lav.

$$K_{sp}=7.9 \cdot 10^{-16} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

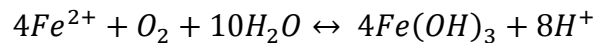
Anaerobe forhold pH=7

$$[\text{Fe}^{2+}] = 7.9 \cdot 10^{-16} / 10^{-14} = 0.079 \text{ M}$$

Det vil si en jernkonsentrasjon som kan være toksisk.

Sumpplanter bringer oksygen ned til røttene via aerenkym, og toverdigg jern blir oksydert til brunfarget treverdigg jern på røttene.

Toverdigg jern blir oksydert i en oksygenatmosfære:



Fe^{3+} kan reduseres til Fe^{2+} vha. NAD(P)H eller direkte via fotoreduksjon hos fotosyntetiserende organismer.

Litteratur

Willert, D.J.v, Matyssek, R. & Herppich, W.: *Experimentelle Pflanzenökologie*. Georg Thieme Verlag 1995.

R Development Core Team (2007). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.