

Übung 4

Ausgabe: Freitag, 05.10.2012
Rückgabe: Freitag, 12.10.2012, vor der Vorlesung (bis 7:45 Uhr)
Besprechung: Mittwoch/Freitag/Montag, 17./19./22.10.2012 in den Übungsgruppen
Verantwortlich: 1. Ľuboř Horný / 2. Robert Prentner

4.1 Lesen Sie Kapitel 2 des Skriptes soweit verteilt. Stellen Sie schriftlich Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

4.2 Formulieren Sie die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion



mit “Konzentrationsangaben” formal in den Grössen c , C , x , m , w und ρ mit den üblichen Symbolen für “Molarität” c , Teilchenzahldichte C , Molenbruch x , “Molarität” m , Massenbruch w , Massenkonzentration (Dichte) ρ für die Substanz A. Geben Sie die Einheiten der formalen “Geschwindigkeitskonstanten” k_c, k_C, k_x, k_m, k_w und k_ρ an. Äussern Sie sich zur Frage, ob (und warum) diese “Geschwindigkeitskonstanten” konzentrationsunabhängige Konstanten für die Integration der Differentialgleichung sind.

4.3 Werten Sie die Steigung in Bild 2.5 im Kapitel 2.3.1 des Skriptes graphisch aus, und prüfen Sie, ob Sie das angegebene Ergebnis für k erhalten.

4.4* Zeigen Sie, dass Gl. (2.68a) im Skript aus Gl. (2.65) folgt, wenn $c_A^0 \ll c_B^0$ gilt.

4.5* Überlegen Sie sich, was zu tun ist, wenn in Gl. (2.92) bis Gl. (2.94) exakt $K = 1$ gilt. Leiten Sie die betreffenden Gleichungen für diesen Grenzfall her. Führen Sie zur Übung auch im Detail die Schritte der Rechnung durch, die von Gl. (2.91) auf Gl. (2.92) führt (siehe Aufgaben gegen Ende Kap. 2.4).

4.6* Die stöchiometrische Gleichung einer chemischen Reaktion wurde in Kapitel 1 (Skript, Kap. 1.2) als Erhaltungsgleichung identifiziert. Führen Sie die wichtigsten Erhaltungsgrössen der stöchiometrischen Gleichungen von chemischen Reaktionen auf und diskutieren Sie diese. Führen Sie eine analoge Analyse für die Kernreaktionen des radioaktiven α -Zerfalls (Gl. 2.7), der β -Zerfälle (Gl. 2.23b, 2.25 und 2.26) sowie des γ -Zerfalls (Gl. 2.27) durch.

4.7* Ein neuer Wert für die Halbwertszeit von Radium ($^{226}_{88}\text{Ra}$) beträgt $t_{1/2} = 1599$ a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für den α -Zerfall. Berechnen Sie die radioaktive Aktivität von 1 g Ra in Bq und Ci. Was fällt Ihnen auf?

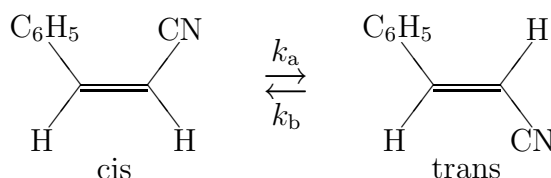
Anmerkung: Nehmen Sie an, dass ein Jahr $3.155769259747 \cdot 10^7$ Sekunden dauert (Tropisches Jahr 1900).

4.8* Das radioaktive Kohlenstoffisotop ^{14}C entsteht in der oberen Atmosphäre durch Kernreaktionen. Es zerfällt durch β -Zerfall. Formulieren Sie die entsprechende Reaktionsgleichung für den β -Zerfall im Detail und äussern Sie sich zu den Spins der betreffenden Teilchen. Ein Mol atmosphärisches CO_2 enthalte $1.21 \text{ pmol } ^{14}\text{CO}_2$. Berechnen Sie die radioaktive Aktivität von einem Mol CO_2 (frisch aus der Erdatmosphäre entnommen). ^{14}C wird durch Photosynthese in Pflanzen assimiliert und in den natürlichen Kreislauf eingeführt. Das Isotop ^{14}C eignet sich mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 5730 \text{ a}$ zur Datierung alter Proben mit Kohlenstoff, da hierin das zerfallene ^{14}C nicht durch frischen Kohlenstoff ersetzt wird. So wurde vor einigen Jahren das Grabtuch von Turin datiert. Berechnen Sie den hypothetischen ^{14}C -Gehalt für ein Alter von 500 a, 700 a und 1970 a (ca. Zeitdauer seit Todesdatum Christi).

Äussern Sie sich zur radioaktiven Aktivität von 15 mg C aus dem kostbaren Tuch und überlegen Sie sich, wie man den ^{14}C -Gehalt ohne Messung der sehr geringen Radioaktivität bestimmen könnte.

4.9* Unimolekulare Reaktion mit Rückreaktion

Die cis-trans Isomerisierung von Zimtnitril verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wobei die Rückreaktion bedeutsam ist.



In einer kinetischen Untersuchung wurden die folgenden Molenbrüche als Funktion der Zeit bestimmt.

$$x = \frac{[\text{cis}]}{[\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

t/s	0	10^3	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^5
x	0.99	0.90	0.87	0.80	0.73	0.45

4.9.1 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante unter der Annahme, dass bei $t = 10^5 \text{ s}$ die Gleichgewichtskonzentrationen praktisch erreicht sind.

4.9.2 Berechnen Sie die Relaxationszeit τ_R und die Konstanten k_a und k_b .

4.9.3 Formulieren Sie alle Teilschritte der unimolekularen Isomerisierung von Zimtnitril mit Rückreaktion in der Gasphase mit einem Stosspartner Ar gemäss dem Lindemann Mechanismus und äussern Sie sich zur Molekularität aller betreffenden Teilschritte. Formulieren Sie auch die Geschwindigkeitsgesetze für die Teilschritte und geben Sie die Reaktionsordnung dafür an.

4.10* Lesen Sie zur Wiederholung Kapitel 3 des alten Skriptes “Allgemeine Chemie” (besonders zur Radioaktivität), und stellen Sie schriftlich Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.