

Lösungsvorschlag zu Übung 4

(15. Oktober 2012)

4.1 Exemplarische Frage: Wie entsteht ^{14}C in der Atmosphäre?

Antwort: ^{14}C entsteht durch eine Kernreaktion aus dem Stickstoffisotop ^{14}N :



Dabei bezeichnet n ein Neutron und p ein Proton. Die beteiligten Neutronen werden aus Prozessen freigesetzt, die von kosmischer Strahlung ausgelöst werden. Das gebildete ^{14}C wird sofort zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert, das, nachdem es in die untere Atmosphäre gelangt ist, in lebenden Pflanzen assimiliert werden kann. ^{14}C zerfällt in einem β^- -Zerfall wieder zu ^{14}N :



wobei e^- ein Elektron und $\bar{\nu}_e$ ein Antineutrino des Elektrons bezeichnet.

Weitere Frage: In Kapitel 2.0 werden "gewisse Voraussetzungen" für die Gültigkeit eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes erwähnt. Was sind diese?

Antwort: Für praktische Zwecke dürfen Sie das voraussetzungslos annehmen, es gibt jedoch sehr spezielle Situationen wo dieses nicht gilt (z.B. nichtexponentielle monomolekulare oder radioaktive Zerfälle, spezielle Reaktionen in kondensierter Phase). Diese werden erst am Ende dieser Vorlesung und in Advanced Kinetics (6. Sem.) besprochen.

4.2 Zur Definition der einzelnen Größen vgl. Skript Allgemeine Chemie, Kap. 0.3.7. Das Geschwindigkeitsgesetz formuliert für die einzelnen Größen lautet:

$$\text{Molarität } c : v_c = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = k_c c_A^2, \quad [k_c] = [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (3)$$

$$\text{Teilchenzahldichte } C : v_C = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k_C C_A^2, \quad [k_C] = [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}] \quad (4)$$

$$\text{Molenbruch } x : v_x = -\frac{1}{2} \frac{dx_A}{dt} = k_x x_A^2, \quad [k_x] = [\text{s}^{-1}] \quad (5)$$

$$\text{Molalität } m : v_m = -\frac{1}{2} \frac{dm_A}{dt} = k_m m_A^2, \quad [k_m] = [\text{kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (6)$$

$$\text{Massenbruch } w : v_w = -\frac{1}{2} \frac{dw_A}{dt} = k_w w_A^2, \quad [k_w] = [\text{s}^{-1}] \quad (7)$$

$$\text{Dichte } \rho : v_\rho = -\frac{1}{2} \frac{d\rho_A}{dt} = k_\rho \rho_A^2, \quad [k_\rho] = [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}]. \quad (8)$$

k ist in der Regel nur dann konzentrationsunabhängig, wenn das Geschwindigkeitsgesetz in einem Konzentrationsmass formuliert ist, welches zur Teilchenzahldichte proportional ist. Dies trifft für c , C und ρ , nicht jedoch für x , m und w zu. Damit eine Reaktion

stattfinden kann, müssen auf molekularer Ebene Begegnungen zwischen den Reaktionssteilnehmern stattfinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Begegnungswahrscheinlichkeit, welche wiederum proportional zur Teilchenzahldichte ist.

Beispiel: Wir betrachten die realistische Rekombination $2 \text{CH}_3 \xrightarrow{[M]} \text{C}_2\text{H}_6$ im Hochdruckbereich bei Zimmertemperatur in Argon bei 10^5 Pa .

Wenn wir für dieselbe Stoffmenge das Volumen verdoppeln, so erniedrigt sich die Konzentration $[\text{CH}_3]$ auf die Hälfte, also sinkt bei sonst gleichen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_c = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_c [\text{CH}_3]^2 \quad (9)$$

mit konstantem k_c auf ein Viertel des Anfangswertes ab. Betrachten wir nun

$$v_m = -\frac{1}{2} \frac{dm_{\text{CH}_3}}{dt} = k_m m_{\text{CH}_3}^2 \quad (10)$$

oder

$$v_x = -\frac{1}{2} \frac{dx_{\text{CH}_3}}{dt} = k_x x_{\text{CH}_3}^2 \quad (11)$$

so bleiben x_{CH_3} und m_{CH_3} unabhängig vom Volumen gleich, mit "konstanten" k_x und k_m wären also auch v_x und v_m unverändert. Tatsächlich verringert sich für das obige Beispiel (V verdoppelt) v_x aber auf die Hälfte (analoges gilt für k_m). Dies wird im folgenden gezeigt: Substitution von $x_{\text{CH}_3} = n_{\text{CH}_3}/n_{\text{tot}}$ mit $n_{\text{tot}}(t) = n_{\text{CH}_3}(t) + n_{\text{C}_2\text{H}_6}(t) + n_{\text{Ar}} \approx$ konstant (da $n_{\text{Ar}} \gg n_{\text{C}_2\text{H}_6}(t), n_{\text{CH}_3}(t)$; Hochdruckbereich) in Gl. (11) ergibt

$$v_x = -\frac{1}{2} \frac{d(n_{\text{CH}_3}/n_{\text{tot}})}{dt} = k_x (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{tot}})^2. \quad (12)$$

Multiplikation mit n_{tot}/V

$$v_x(n_{\text{tot}}/V) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_x (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{tot}})^2 (n_{\text{tot}}/V) \quad (13)$$

$$= k_x (n_{\text{CH}_3}/V)^2 V/n_{\text{tot}} \quad (14)$$

$$= k_x [\text{CH}_3]^2 V/n_{\text{tot}} \quad (15)$$

$$= k_c [\text{CH}_3]^2 \quad (16)$$

$\Rightarrow k_x = k_c n_{\text{tot}}/V$ (durch Vergleich mit Gl. (9)), eine Verdoppelung von V halbiert k_x und somit auch v_x , da k_c eine volumenunabhängige Konstante ist. k_x ist also eine Funktion von V und n_{tot} . Achtung: Wenn $n_{\text{Ar}} \gg n_{\text{C}_2\text{H}_6}(t), n_{\text{CH}_3}(t)$ nicht gilt, ist k_x auch noch von t abhängig!

4.3 Die Steigung der Geraden in Bild 2.5 des Skriptes ergibt sich z.B. mit den Werten $\Delta(C^{-1}) = 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$ und $\Delta t = 57 \text{ } \mu\text{s}$ zu

$$\frac{\Delta(C^{-1})}{\Delta t} = 8.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (17)$$

Diese ist gemäss Gl. (2.53a) des Skriptes gerade gleich $2k$, was mit dem in Gl. (2.55) angegebenen Wert für $k = 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ übereinstimmt.

4.4* Gleichung (2.65) des Skriptes ist gegeben durch

$$\ln\left(\frac{c_B}{c_A}\right) - \ln\left(\frac{c_B^0}{c_A^0}\right) = \ln\left(\frac{c_B c_A^0}{c_A c_B^0}\right) = (c_B^0 - c_A^0) k (t - t_0). \quad (18)$$

Unter der Voraussetzung $c_A^0 \ll c_B^0$ kann in erster Näherung einerseits $c_B^0/c_B \approx 1$ und andererseits $c_B^0 - c_A^0 \approx c_B^0$ gesetzt werden. Damit ergibt sich aus Gl. (18) sofort die Gl. (2.68) im Skript für die bimolekulare Reaktion scheinbar erster Ordnung (I)

$$\ln\left(\frac{c_A^0}{c_A^{(I)}}\right) = c_B^0 k (t - t_0) = k_{\text{eff}} (t - t_0), \quad (19)$$

$$c_A^{(I)}(t) = c_A^0 \exp[-k_{\text{eff}}(t - t_0)]. \quad (20)$$

Diese Approximation ist allerdings sehr rudimentär. Wir wollen deshalb noch Gl. (18) exakt nach $c_A(t)$ auflösen. Dazu ersetzen wir c_B durch einen geeigneten Ausdruck. Es gilt zunächst wegen der stöchiometrischen Gleichung

$$c_B = c_B^0 - c_A^0 + c_A. \quad (21)$$

Indem Gl. (21) in Gl. (18) eingesetzt wird, findet man

$$\ln\left(\frac{(c_B^0 - c_A^0 + c_A)c_A^0}{c_A c_B^0}\right) = (c_B^0 - c_A^0) k (t - t_0), \quad (22)$$

was schliesslich zu der folgenden Gleichung für $c_A(t)$ führt

$$c_A = c_A^0 \frac{c_B^0 - c_A^0}{c_B^0 \exp[(c_B^0 - c_A^0)k(t - t_0)] - c_A^0}. \quad (23)$$

Wir wollen nun Gl. (23) für verschiedene Anfangsbedingungen mit Gl. (19) vergleichen und schreiben dazu $c_A^0 = X c_B^0$. Wir beschränken uns auf den Fall $X < 1$ (siehe Anmerkung) und erhalten

$$c_A = c_A^0 \frac{1 - X}{\exp[k_{\text{eff}}(t - t_0)(1 - X)] - X}, \quad (24)$$

mit

$$k_{\text{eff}} = k \cdot c_B^0.$$

Für $X \ll 1$ können wir in Gl. (24) $X = 0$ setzen und erhalten wiederum $c_A(t) \approx c_A^{(I)}(t)$. Wir können nun noch eine bessere Näherung für die bimolekulare Reaktion scheinbar erster Ordnung angeben (unter Beibehaltung der Form eines einfachen exponentiellen Zerfalls). Dazu vernachlässigen wir in Gl. (24) die Subtraktion von X im Zähler und Nenner und erhalten

$$c_A(t) \approx c_A^{(I),X}(t) = c_A^0 \exp[-k_{\text{eff}}(t - t_0)(1 - c_A^0/c_B^0)]. \quad (25)$$

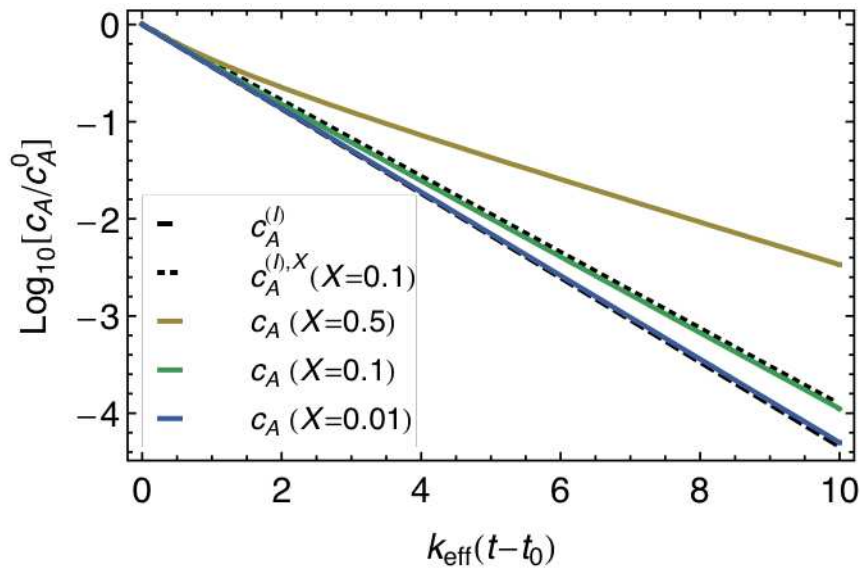


Abbildung 1: $\text{Log}_{10}(c_A/c_A^0)$ als Funktion von $k_{\text{eff}}(t - t_0)$ für verschiedene Werte von X und für die Näherungen erster Ordnung, $c_A^{(I)}$ und $c_A^{(I),X}$.

In der Abbildung ist der zeitliche Verlauf von c_A für verschiedene Werte von X graphisch dargestellt. Zusätzlich sind mit gestrichelten Linien die Näherungen $c_A^{(I)}$ und $c_A^{(I),X=0.1}$ aufgetragen. Im Graph ist zu sehen, wie sich der Reaktionsverlauf der bimolekularen Reaktion mit fallendem X immer weiter dem Reaktionsverlauf einer Reaktion erster Ordnung annähert. Für $X = 0.1$, d.h. für einen zehnfachen Überschuss des Reaktanden B weicht $c_A^{(I)}$ noch erheblich vom wahren Reaktionsverlauf ab, während $c_A^{(I),X=0.1}$ ein besseres Resultat liefert.

Anmerkung: Für $X = 1$ (d.h. $c_A^0 = c_B^0$) ist Gl. (18) und damit die gesamte Herleitung nicht gültig. Der Reaktionsverlauf ohne Näherungen ist in diesem Fall durch die Gl. (2.58b) im Skript gegeben. Für $X > 1$ bleiben sämtliche Gleichungen gültig. Die zusätzliche Behandlung dieser Fälle ist äquivalent mit der Betrachtung von c_B statt c_A .

4.5* Für eine bimolekulare Hin- und Rückreaktion gilt Gl. (2.91)

$$\frac{dx}{dt} = k_a(c_A^0 - x)(c_B^0 - x) - k_b(c_C^0 + x)(c_D^0 + x). \quad (26)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist $K' = k_a/k_b$ mit $K = K'^{-1} = k_b/k_a$. Wir ersetzen k_b gemäss:

$$\frac{dx}{dt} = k_a[(c_A^0 - x)(c_B^0 - x) - K(c_C^0 + x)(c_D^0 + x)]. \quad (27)$$

Wir betrachten als erstes ausgehend von Gleichung (27) den Spezialfall $K = 1$

$$\frac{dx}{dt} = k_a[(c_A^0 - x)(c_B^0 - x) - (c_C^0 + x)(c_D^0 + x)]. \quad (28)$$

Mit $x(t_0) = 0 = c_A^0 - c_A(t_0)$ ergibt die Integration:

$$\frac{1}{c_A^0 + c_B^0 + c_C^0 + c_D^0} \ln \left(\frac{(c_A^0 + c_B^0 + c_C^0 + c_D^0)x + (c_C^0 c_D^0 - c_A^0 c_B^0)}{c_C^0 c_D^0 - c_A^0 c_B^0} \right) = -k_a(t - t_0). \quad (29)$$

Nun betrachten wir den allgemeinen Fall für $K = k_b/k_a \neq 1$ und $K' = K^{-1} = k_a/k_b$. Trennung der Variablen in der Gleichung (27) ergibt

$$\frac{dx}{\underbrace{(1-K)x^2}_{a_1 x^2} - \underbrace{(c_A^0 + c_B^0 + K(c_C^0 + c_D^0))x}_{a_2 x} + \underbrace{c_A^0 c_B^0 - K c_C^0 c_D^0}_{a_3}} = k_a dt. \quad (30)$$

Es ist also ein Integral der Form $\int \frac{1}{a_1 x^2 - a_2 x + a_3} dx$ zu bestimmen. Die Lösung ist u.a. in den Integraltabellen im Bronstein zu finden (Bronstein *et al.* 'Taschenbuch der Mathematik') und ergibt

$$\int \frac{1}{a_1 x^2 - a_2 x + a_3} dx = \frac{1}{\sqrt{a_2^2 - 4a_1 a_3}} \ln \left(\frac{2a_1 x - a_2 - \sqrt{a_2^2 - 4a_1 a_3}}{2a_1 x - a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4a_1 a_3}} \right) + C, \quad (31)$$

wobei hier $a_2^2 - 4a_1 a_3 > 0$ immer gilt und C eine beliebige Konstante ist. Substitution von a_1 , a_2 und a_3 , sowie der im Skript angegebenen Konstanten $a = [c_A^0 + c_B^0 + K(c_C^0 + c_D^0)]/[2(1-K)]$ und $b = [a^2 - (c_A^0 c_B^0 - K c_C^0 c_D^0)/(1-K)]^{1/2}$ in die Lösung des Integrals gibt

$$\frac{1}{2b(1-K)} \ln \left(\frac{2(1-K)x - 2a(1-K) - 2(1-K)b}{2(1-K)x - 2a(1-K) + 2(1-K)b} \right) \Bigg|_{x(t_0)=0}^{x(t)=x} = k_a(t - t_0). \quad (32)$$

Weitere Vereinfachungen ergeben

$$\frac{1}{2b(1-K)} \ln \left(\frac{\cancel{2(1-K)}(x - a - b)}{\cancel{2(1-K)}(x - a + b)} \right) \Bigg|_{x(t_0)=0}^{x(t)=x} = k_a(t - t_0), \quad (33)$$

was schliesslich zu Gleichung (2.92) im Skript führt :

$$\ln \left(\frac{1 - \frac{x}{(a+b)}}{1 - \frac{x}{(a-b)}} \right) = 2k_a(1-K)b(t - t_0). \quad (34)$$

Anmerkung: Für den allgemeinen Fall ist es zusätzlich noch möglich eine alternative, äquivalent gültige Lösung aufzustellen. Ausgehend von dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_a \left(c_A c_B - \frac{c_C c_D}{K'} \right), \quad (35)$$

mit $1/K' = k_b/k_a$, lässt sich für die vier Komponenten ein Übergang auf eine Auslenkungsvariable Δ formulieren. Es gelten dabei die Beziehungen

$$\begin{aligned} c_A &= c_A^{\text{eq}} + \Delta ; & c_B &= c_B^{\text{eq}} + \Delta \\ c_C &= c_C^{\text{eq}} - \Delta ; & c_D &= c_D^{\text{eq}} - \Delta. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen in Gl. (35) erhält man

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_a \left((c_A^{\text{eq}} + \Delta)(c_B^{\text{eq}} + \Delta) - \frac{(c_C^{\text{eq}} - \Delta)(c_D^{\text{eq}} - \Delta)}{K'} \right). \quad (36)$$

Das Ausmultiplizieren des Klammersausdrucks ergibt mit $K' = K^{-1}$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_a [c_A^{\text{eq}} c_B^{\text{eq}} + c_A^{\text{eq}} \Delta + c_B^{\text{eq}} \Delta + \Delta^2 - K c_C^{\text{eq}} c_D^{\text{eq}} + K c_C^{\text{eq}} \Delta + K c_D^{\text{eq}} \Delta - K \Delta^2], \quad (37)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_a [c_A^{\text{eq}} \Delta + c_B^{\text{eq}} \Delta + \Delta^2 + K c_C^{\text{eq}} \Delta + K c_D^{\text{eq}} \Delta - K \Delta^2], \quad (38)$$

wobei sich die zwei Terme ohne Umsatzvariable unter Verwendung der Gleichgewichtsbeziehung $K' = (c_C^{\text{eq}} c_D^{\text{eq}})/(c_A^{\text{eq}} c_B^{\text{eq}})$ aufheben. Mit $dc_A/dt = d(c_A^{\text{eq}} + \Delta)/dt = d\Delta/dt$ erhält man nach Trennung der Variablen

$$\frac{d\Delta}{c_A^{\text{eq}} \Delta + c_B^{\text{eq}} \Delta + \Delta^2 + K c_C^{\text{eq}} \Delta + K c_D^{\text{eq}} \Delta - K \Delta^2} = -k_a dt. \quad (39)$$

Die verbleibenden Terme auf der linken Seite lassen sich nun in die Integralform

$$\int \frac{1}{x(a_1'x + a_2')} dx = \frac{1}{a_2'} \ln \left(\frac{x}{a_1'x + a_2'} \right) + C$$

bringen (dieses Integral ist ebenfalls im Bronstein zu finden). Man erhält

$$\int_{\Delta(t_0)}^{\Delta(t)} \frac{d\Delta}{\underbrace{\Delta[(1-K)\Delta]}_{a_1'} + \underbrace{c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}} + K c_C^{\text{eq}} + K c_D^{\text{eq}}}_{a_2'}} = - \int_{t_0}^t k_a dt. \quad (40)$$

Es ergibt sich schliesslich nach Auflösen die alternative Lösung, welche aber nicht wie Gl. (2.92) mit den Anfangs-, sondern mit den Gleichgewichtskonzentrationen ausgedrückt wird:

$$\frac{1}{c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}} + K(c_C^{\text{eq}} + c_D^{\text{eq}})} \ln \left(\frac{\Delta}{(1-K)\Delta + c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}} + K(c_C^{\text{eq}} + c_D^{\text{eq}})} \right) = -k_a(t - t_0) + \Psi. \quad (41)$$

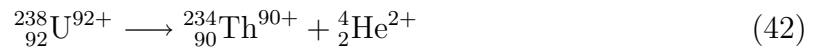
Die Konstante Ψ steht stellvertretend für den Wert des Integrals (40) an der unteren Integrationsgrenze $\Delta(t_0)$.

Literaturstelle: E.L. King, *Int. J. Chem. Kin.* **14** (1982), 1285.

- 4.6* Die Erhaltungsgrössen in einer chemischen Reaktion (mit einer richtigen stöchiometrischen Gleichung) sind die Zahl der Atomkerne und die Zahl der Elektronen (diese müssen also auf der linken und rechten Gleichungsseite übereinstimmen). Auch die Ladung insgesamt bleibt erhalten (z.B. bei Ionenreaktionen relevant). Bei vielen chemischen Reaktionen (ohne Ionen) kann man auch sagen, dass die Stoffmengen der neutralen Elemente erhalten bleiben (Beachten Sie: in einer modernen Betrachtungsweise ist die Masse in einer chemischen Reaktion nicht erhalten, allenfalls näherungsweise).

Beim α -Zerfall hat man folgende Erhaltungsgrößen: Zahl der Neutronen und Zahl der Protonen (ebenso auch Ladung und Massenzahl).

Beispiel:



| | ${}_{92}^{238}\text{U}^{92+}$ | ${}_{90}^{234}\text{Th}^{90+}$ | ${}_2^4\text{He}^{2+}$ |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Ordnungszahl | 92 | 90 | 2 |
| Massenzahl | 238 | 234 | 4 |
| Ladung | +92 | +90 | +2 |
| “Boson” | $I = 0$ | $I = 0$ | $I = 0$ |

Beim β -Zerfall bleibt die Zahl der Neutronen und Protonen nicht erhalten, sondern nur die Massenzahl (Summe aus Protonenzahl und Neutronenzahl) und die Ladung.

Beispiel:



| | n | p^+ | e^- | $\bar{\nu}_e$ |
|------------|-----------|--------------|--------------|---------------|
| Massenzahl | 1 | 1 | – | – |
| Ladung | 0 | +1 | –1 | 0 |
| “Fermion” | $I = 1/2$ | $I = 1/2$ | $s = 1/2$ | $s = 1/2$ |

Beim γ -Zerfall bleibt der Atomkern prinzipiell erhalten. Es handelt sich um einen Strahlungsübergang zwischen unterschiedlich angeregten Kernzuständen.

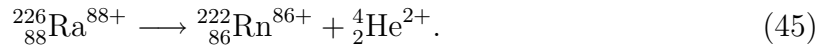
Beispiel:



| | ${}_{26}^{57}\text{Fe}^m$ | ${}_{26}^{57}\text{Fe}$ | γ |
|--------------|---------------------------|-------------------------|----------|
| Ordnungszahl | 26 | 26 | – |
| Massenzahl | 57 | 57 | – |
| Ladung | 0 | 0 | – |
| “Fermion” | $I = 1/2$ | $I = 1/2$ | $s = 1$ |

Bei allen Zerfällen bleibt auch die Natur als “Fermion” oder “Boson” erhalten. Ein Teilchen ist ein Fermion, wenn der Spin halbzahlig ist ($1/2, 3/2$ usw.) und ein Boson, wenn er ganzzahlig ist ($0, 1, 2, \dots$). Das gilt auch für Kombinationen von Teilchen, wie Sie aus den betreffenden Kombinationen der Spins auf der Reaktandenseite und der Produktseite in den Tabellen sehen. Für eine weitere Diskussion von Erhaltungsgrößen siehe Skript PC0 (Allgemeine Chemie/Kap. 3.8.5).

4.7* Der α -Zerfall ist eine radioaktive Zerfallsart. Dabei entsteht ein α -Teilchen, also ein Helium-4-Atomkern. In unserem Fall gilt also als Reaktionsprodukt :

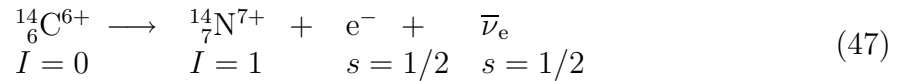


Die Radioaktivität oder genauer “radioaktive Aktivität” A ist mit der Teilchenzahl N der radioaktiven Teilchen definiert als

$$A = -\frac{dN}{dt} = kN. \quad (46)$$

Aus der Halbwertszeit $t_{1/2} = 1599 \text{ a} = 50.46075 \cdot 10^9 \text{ s}$ von ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ ergibt sich die unimolekulare Zerfallskonstante zu $k = \ln 2/t_{1/2} = 13.73636 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Ein Gramm ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ ($M=226.03 \text{ g/mol}$) enthält $N = 2.6643 \cdot 10^{21}$ Atome. Die Radioaktivität berechnet sich nach Gl. (46) zu $3.65978 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \approx 1.0 \text{ Ci}$. In der Tat wurde die Einheit Curie historisch als die Radioaktivität von einem Gramm ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ definiert.

4.8* Die Reaktionsgleichung lautet:



Der Gesamt-Spin muß auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung der gleichen Statistik gehorchen. Fermionen-Statistik = halbganzzahlig, Bosonen-Statistik = ganzzahlig. Das ist hier erfüllt, während bei Weglassen des Neutrinos diese Bedingung nicht erfüllt wäre.

Aus der Halbwertszeit von ${}^{14}\text{C}$ ($t_{1/2} = 5730 \text{ a}$) berechnet sich die unimolekulare Zerfallskonstante $k = \ln 2/t_{1/2} = 3.83 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Die Aktivität von $n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = 1 \text{ mol}$ natürlichem CO_2 berechnet sich demnach gemäss Gl. (46) und dem Molenbruch

$$x_{14\text{CO}_2} = N_{14\text{CO}_2}/N_{\text{CO}_2, \text{ges}} = 1.21 \cdot 10^{-12} \quad (48)$$

zu

$$A = kN_{14\text{CO}_2} = kx_{14\text{CO}_2}n_{\text{CO}_2, \text{ges}}N_A = 2.79 \text{ Bq}. \quad (49)$$

Zur Berechnung des zeitabhängigen ${}^{14}\text{C}$ -Gehalts $x_{14\text{C}}(t)$ nehmen wir an, dass sich die Gesamtmenge Kohlenstoff mit der Zeit nicht ändert, da $n({}^{14}\text{C}) \ll n(\text{C}_{\text{ges}}) \approx 1.0 \text{ mol}$, und dass der ${}^{14}\text{C}$ -Anteil in der Atmosphäre zum Zeitpunkt des Absterbens des Herstellungsmaterials der Probe derselbe wie heute war. Somit erhalten wir:

$$x_{14\text{C}}(t) = \frac{N_{14\text{C}}(t)}{N_{\text{C}, \text{ges}}} = \frac{N_{14\text{C}}(t=0) \exp(-kt)}{N_{\text{C}, \text{ges}}} = x_{14\text{C}}(t=0) \exp(-kt). \quad (50)$$

| | | | |
|---|------|------|------|
| t / a | 500 | 700 | 1970 |
| $x_{14\text{C}}(t) / (\text{pmol/mol})$ | 1.14 | 1.11 | 0.95 |

Anmerkung: Der Molenbruch x wird gelegentlich auch in den Einheiten ppb oder ppt (parts per billion oder trillion) angegeben. Dies ist wegen der Doppeldeutigkeit dieser Ausdrücke jedoch zu vermeiden.

Das Alter des Grabtuchs von Turin wurde durch Messung der Radioaktivität von ^{14}C (Radiocarbonmethode) auf die Zeitspanne von 1260-1390 n.Chr. datiert (P.E. Damon *et al.*, Nature **337** (1989), 611). Geht man also von einem Alter von ungefähr 700 Jahren aus, so beträgt die Radioaktivität von 15 mg Kohlenstoff aus dem Tuch

$$A = kN_{^{14}\text{CO}_2} = kx_{^{14}\text{CO}_2}(t = 700\text{a}) \frac{0.015\text{g}}{12.0107\text{g mol}^{-1}} N_{\text{A}} = 3.19 \cdot 10^{-3} \text{Bq}, \quad (51)$$

was also sehr gering ist. Eine alternative Methode zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts ist die Massenspektrometrie. Bei diesem Verfahren muss darauf geachtet werden, den in der Probe enthaltenen Anteil des Stickstoffisotops ^{14}N vom ^{14}C zu trennen, um das Messergebnis nicht zu verfälschen.

Eine prinzipielle Unsicherheit besteht in der Annahme, dass der ^{14}C Gehalt der Atmosphäre über Jahrhunderte konstant war. Diese Unsicherheit kann man durch Vergleich mit Kohlenstoffproben bekannten Alters beseitigen ("Eichung der ^{14}C Uhr"). So ist während der Zeit der Atomwaffenversuche in der Atmosphäre der ^{14}C Gehalt über den Normalwert gestiegen, während er heute durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, die kein ^{14}C enthalten, reduziert wird.

Weiterführende Informationen und Literatur:

- www.c14dating.com
- M. Stuiver und H.A. Polach, Radiocarbon **19** (1977), 355
- J.J. Lowe (ed.), *Radiocarbon Dating*, Quaternary Proceedings No. 1 (1991), John Wiley & Sons, Chichester (Hier finden sich auch Diskussionen zur Zeitabhängigkeit.)
- W. F. Libby, *Radiocarbon Dating*, 2. Auflage 1955, University of Chicago Press, Chicago (Dort wird als spezifische Aktivität von ^{14}C 16.1 Zerfälle $\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$ angegeben, das entspricht 3.22Bq mol^{-1} .)

4.9* Unimolekulare Reaktion mit Rückreaktion

4.9.1 Für die Reaktionsgeschwindigkeit einer unimolekularen Reaktion (hier eine Isomerisierung) mit Rückreaktion gilt:

$$\frac{d[\text{cis}]}{dt} = k_{\text{b}}[\text{trans}] - k_{\text{a}}[\text{cis}]. \quad (52)$$

Im Equilibrium gilt $d[\text{cis}]_{\text{eq}}/dt = 0$, so dass man mit Gleichung (52) die Beziehung

$$\frac{[\text{cis}]_{\text{eq}}}{[\text{trans}]_{\text{eq}}} = \frac{k_{\text{b}}}{k_{\text{a}}} = K^{-1} \quad (53)$$

findet. Mit der Annahme $x(t = 10^5 \text{s}) \approx x_{\text{eq}} = 0.45$ und der Definition des Molbruches folgt für die Gleichgewichtskonstante sofort

$$K = \frac{[\text{trans}]_{\text{eq}}}{[\text{cis}]_{\text{eq}}} = x_{\text{eq}}^{-1} - 1 \approx 1.22.$$

4.9.2 Nach Kapitel 2.2 ist die Relaxationszeit definiert als

$$\tau_R = \frac{1}{k_a + k_b}. \quad (54)$$

Das Zeitgesetz bezüglich der Variablen $\Delta t = t - t_0$ lautet

$$([\text{cis}] - [\text{cis}]_{\text{eq}}) = ([\text{cis}]_0 - [\text{cis}]_{\text{eq}}) \exp(-\Delta t/\tau_R). \quad (55)$$

Logarithmieren ergibt nach Division

$$\ln \left(\frac{[\text{cis}] - [\text{cis}]_{\text{eq}}}{[\text{cis}]_0 - [\text{cis}]_{\text{eq}}} \right) = -\Delta t/\tau_R \quad (56)$$

oder

$$\ln \left(\frac{x - x_{\text{eq}}}{x_0 - x_{\text{eq}}} \right) = -\Delta t/\tau_R \quad (57)$$

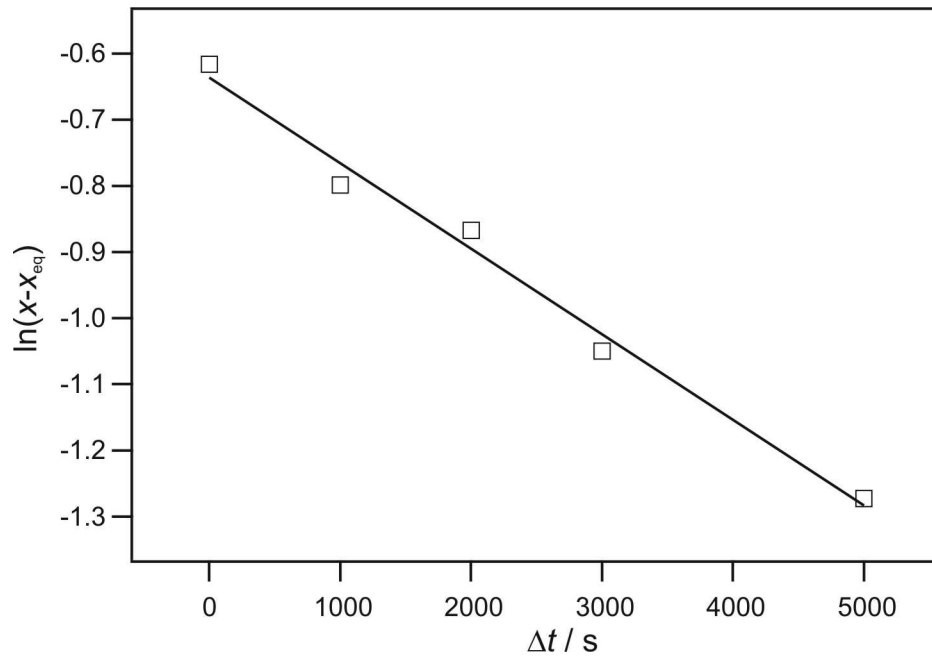


Abbildung 2: Auftragung von $\ln(x - x_{\text{eq}})$ gegen Δt . Der negative Kehrwert der Steigung aus der linearen Regression ergibt die gesuchte Relaxationszeit.

Mit Hilfe einer linearen Regression kann man aus Gleichung (57) die Relaxationszeit (siehe Abbildung 1) erhalten:

$$\tau_R = 7.7(5) \cdot 10^3 \text{ s}. \quad (58)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten gilt

$$k_a = \frac{K}{\tau_R(1 + K)} = 7.1(5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (59)$$

$$k_b = k_a K^{-1} = 5.8(4) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (60)$$

Bei $T = 625$ K und $p = 520$ mbar wurde (G. B. Kistiakowky, W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2428, **1936**) $k_a = 4.03 \cdot 10^{-5}$ s, $k_b = 2.89 \cdot 10^{-5}$ s festgestellt.

4.9.3 Gemäss Kapitel 2.1 des Skripts handelt es sich beim Lindemann Mechanismus um eine unimolekulare Reaktion (mit Stoßpartner), die sich, wie folgt, aus drei Teilschritten zusammensetzt:

1. Aktivierungsschritt



Dieser Reaktionsschritt ist bimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist also von zweiter Ordnung:

$$v_c^{(61)} = -\frac{d[\text{cis}]^{(61)}}{dt} = \frac{d[\text{cis}^*]^{(61)}}{dt} = k_1[\text{cis}][\text{Ar}]. \quad (62)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(62)} = 2$. Es ist $[\text{Ar}] \gg [\text{cis}]$ und $[\text{Ar}] = \text{const.}$ Somit lässt sich, mit $k_{\text{eff},1} = k_1[\text{Ar}]$, Gleichung (62) vereinfachen zu:

$$v_c^{(61)} = k_{\text{eff},1}[\text{cis}]. \quad (63)$$

Somit erhält man eine effektive (scheinbare) Reaktionsordnung von $m^{(63)} = 1$.

Umkehrung:



Dieser Reaktionsschritt ist bimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist:

$$v_c^{(64)} = -\frac{d[\text{cis}^*]^{(64)}}{dt} = \frac{d[\text{cis}]^{(64)}}{dt} = k_{-1}[\text{cis}^*][\text{Ar}]. \quad (65)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(65)} = 2$. Man hat $[\text{Ar}] \gg [\text{cis}^*]$ und $[\text{Ar}] = \text{const.}$ Somit lässt sich, mit $k_{\text{eff},-1} = k_{-1}[\text{Ar}]$, Gleichung (65) vereinfachen zu:

$$v_c^{(64)} = k_{\text{eff},-1}[\text{cis}^*]. \quad (66)$$

Somit erhält man eine effektive (scheinbare) Reaktionsordnung von $m^{(66)} = 1$.

2. Streng monomolekularer Schritt:



Dieser Reaktionsschritt ist unimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist:

$$v_c^{(67)} = -\frac{d[\text{cis}^*]^{(67)}}{dt} = \frac{d[\text{trans}^*]^{(67)}}{dt} = k_2[\text{cis}^*]. \quad (68)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(68)} = 1$.

Umkehrung:



Dieser Reaktionsschritt ist unimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist:

$$v_c^{(69)} = -\frac{d[\text{trans}^*]^{(69)}}{dt} = \frac{d[\text{cis}^*]^{(69)}}{dt} = k_{-2}[\text{trans}^*]. \quad (70)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(70)} = 1$.

Desaktivierungsschritt:



Dieser Reaktionsschritt ist bimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist:

$$v_c^{(71)} = -\frac{d[\text{trans}^*]^{(71)}}{dt} = \frac{d[\text{trans}]^{(71)}}{dt} = k_3[\text{trans}^*][\text{Ar}]. \quad (72)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(72)} = 2$. Man hat $[\text{Ar}] \gg [\text{trans}^*]$ und $[\text{Ar}] = \text{const.}$ Somit lässt sich, mit $k_{\text{eff},3} = k_3[\text{Ar}]$, Gleichung (72) vereinfachen zu:

$$v_c^{(71)} = k_{\text{eff},3}[\text{trans}^*]. \quad (73)$$

Somit erhält man eine effektive (scheinbare) Reaktionsordnung von $m^{(73)} = 1$.

Umkehrung:



Dieser Reaktionsschritt ist bimolekular. Das Geschwindigkeitsgesetz ist:

$$v_c^{(74)} = -\frac{d[\text{trans}]^{(74)}}{dt} = \frac{d[\text{trans}^*]^{(74)}}{dt} = k_{-3}[\text{trans}][\text{Ar}]. \quad (75)$$

Die Reaktionsordnung hierfür ist $m^{(75)} = 2$. Man hat $[\text{Ar}] \gg [\text{trans}]$ und $[\text{Ar}] = \text{const.}$ Somit lässt sich, mit $k_{\text{eff},-3} = k_{-3}[\text{Ar}]$, Gleichung (75) vereinfachen zu:

$$v_c^{(74)} = k_{\text{eff},-3}[\text{trans}]. \quad (76)$$

Somit erhält man eine effektive (scheinbare) Reaktionsordnung von $m^{(76)} = 1$.

- 4.10* Exemplarische Frage: Wie kann man die Halbwertszeit von z.B. ${}^{238}_{92}\text{U}$ mit $t_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9 \text{a}$ im Labor experimentell messen, obwohl es praktisch nicht möglich ist 4.5 Milliarden Jahre zu warten, bis die Hälfte der Kerne zerfallen ist, und auch in 100 Jahren keine signifikante Abnahme der Uranmenge festzustellen wäre?

Antwort: Man bestimmt z.B. die radioaktive Aktivität A von 1 mol ${}^{238}_{92}\text{U}$ mit Hilfe des Geigerzählers. Aus $A = -dN/dt = kN$ und mit dem Zerfallsgesetz $N = N_0 \exp(-kt)$ sowie mit $k = \ln 2/t_{1/2}$ folgt für die Anfangsaktivität:

$$A_0 = kN_0 = N_0 \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \quad (77)$$

wobei $N_0 = n_0 N_A$ die Anzahl radioaktiver Kerne zum Messbeginn darstellt (die Stoffmenge n_0 ist mit traditionell chemischen Methoden bestimmbar). Auflösen nach der Halbwertszeit ergibt schliesslich:

$$t_{1/2} = N_0 \frac{\ln 2}{A_0}. \quad (78)$$

Für ein Gramm ${}_{92}^{238}\text{U}$ ist z.B die radioaktive Aktivität $A_0 = 741400 \text{ Bq}$ ($\cong 20\mu\text{Ci}$). Das ist relativ leicht messbar.

LUHO, 15. Oktober 2012