

Übung 8

(30. Oktober 2012)

Ausgabe: Freitag, 2.11.2012
Rückgabe: Freitag, 9.11.2012, vor der Vorlesung
Besprechung: Mi./Fr./Mo., 14./16./19.11.2011 in den Übungsgruppen
Verantwortlich: 1. Emilie Testori 2. Robert Prentner

8.1 Lesen Sie Kapitel 3 des Kinetik-Skriptes (soweit verteilt), und stellen Sie Fragen (schriftlich), wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

8.2 Trimolekulare Reaktionen

Betrachten Sie die trimolekulare Reaktion



Wenn nach einiger Zeit H_2 gebildet wurde, kommt es auch zur Reaktion



1. Schreiben Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wenn beide Reaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{H} und k_{H_2} wichtig sind und äussern Sie sich zur Reaktionsordnung.
2. Bestimmen Sie die zeitabhängigen Konzentrationen c_{H} und c_{H_2} , wenn die Reaktion mit reinem H beginnt und die Rekombination praktisch vollständig verläuft (genügend tiefe Temperaturen, z.B. 300 K).

8.3 Bestimmung eines empirischen Geschwindigkeitsgesetzes für Mitose und Zellvermehrung

Lebende Zellen vermehren sich durch den Vorgang der Mitose, wobei in einem komplexen zyklischen Prozess mit mehreren Stufen eine Zellteilung stattfindet und aus einer Zelle zwei Zellen werden (Zitat nach François Jacob: „Le rêve de toute cellule: devenir deux cellules“). Ein typischer Zellzyklus dauert ca. 24 h, wobei kürzere Zeiten (bis zu 8 h) oder längere Zeiten (bis zu 100 Tage) beobachtet werden. Die Verdopplungszeit ist charakteristisch und kann als konstant für einen Zelltypus und vorgegebene Rahmenbedingungen angenommen werden. Die „Stöchiometrie“ der Reaktion wäre in einer Zellkultur mit einer Nährlösung (Z für Zelle, L für Nährlösung) stark vereinfacht



äquivalent zur vereinfachten stöchiometrischen Gleichung



Wir nehmen an, dass die Zusammensetzung und Konzentration in der Nährlösung im betrachteten Zeitraum effektiv konstant gehalten wird ($L \simeq L'$), wobei man den Ansatz einer Kinetik effektiv erster Ordnung für die Reaktion (3) machen kann (Verwendung der Gl. (4) für die Definition der stöchiometrischen Koeffizienten)

$$\frac{d[Z]}{dt} = k[Z] \quad (5)$$

Für ein solches Gesetz erster Ordnung kann man bei kleinen Zahlen N der Zellen auch ein entsprechendes Gesetz für das Wachstum der Zahl der Zellen angeben

$$\frac{dN}{dt} = kN \quad (6)$$

Wir betrachten hier zunächst eine entsprechende formale Kinetik und dann „empirische“ Ergebnisse für gemessene Werte von N in Zellkulturen.

8.3.1 Berechnen Sie für eine konstante Verdoppelungszeit von 24 h die Geschwindigkeitskonstante k (Werte in d^{-1} und s^{-1} angeben).

8.3.2 Geben Sie zur Zeit $t = 1$ d, 7 d, 10 d, 30 d, 90 d und 365 d die Zahl der Zellen an, wenn zur Zeit $t = 0$ gerade eine Zelle vorliegt. Äussern Sie sich zu Ihrem Ergebnis bei der vorausgesetzten ungebremsten Zellvermehrung.

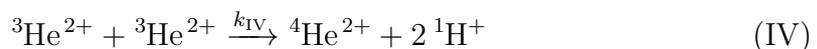
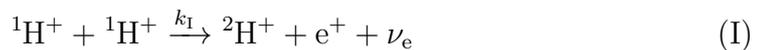
8.3.3 Eine Zellkultur mit 50'000 Zellen wird unter dem Mikroskop mit einer Zählmaschine erfasst, wobei in 260 aufeinanderfolgenden Zeitintervallen zu je 10 Sekunden (also total ca. 43 min) die Zahl y der in dem betreffenden Zeitintervall neu hinzugekommenen Zellen gezählt wird. Die folgende Tabelle gibt an, in wie vielen (M_y) der Zeitintervalle die betreffende Zahl y gefunden wurde.

$y =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10
$M_y =$	5	21	41	53	51	39	25	14	7	3	1	0

Tragen Sie das Ergebnis geeignet graphisch auf, und finden Sie ein Ihnen bekanntes Experiment mit einer analogen Statistik. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k für das Zellwachstum in diesem Experiment und die Verdoppelungszeit t_2 .

8.4 Neutrinos und Sonnenenergie

Die folgenden Kernreaktionen treten im Inneren der Sonne auf (unter thermischen Bedingungen extrem hoher Temperatur)



8.4.1 Geben Sie die Molekularität aller 4 Reaktionen an.

8.4.2 Formulieren Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Reaktionen (I) – (IV).

8.4.3 Was ist die Reaktionsordnung bezüglich aller in den jeweiligen Reaktionsgleichungen vorkommender Stoffe und insgesamt?

8.4.4 Versuchen Sie die Reaktionen noch weiter in Ihren eigenen Worten zu charakterisieren (Reaktionstyp etc.).

8.4.5 Berechnen Sie den Massendefekt aller 4 Reaktionen (siehe Skript Allgemeine Chemie 1992/93 Kapitel 3.4).

8.4.6 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten der 4 Reaktionen bei 10^7 K (grobe Näherung genügt).

8.4.7 Formulieren Sie auch die jeweiligen Rückreaktionen und äussern Sie sich zu deren Molekularität und vermutlichen Reaktionsgeschwindigkeit.

8.5* *Spektroskopischer Nachweis:* CH_3 zeigt eine Absorption im UV bei 216 nm. Der effektive Absorptionsquerschnitt bei 1400 K sei $\sigma_{\text{eff}} = 688 \text{ pm}^2$, bei 1600 K sei $\sigma_{\text{eff}} = 589 \text{ pm}^2$. Berechnen Sie die Absorbanz $\ln(I_0/I)$, die Transmission $T' = I/I_0$ sowie die Absorption $\alpha = 1 - T'$ für $[\text{CH}_3] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$ bei einer Absorptionslänge von 20 cm bei $T = 1400 \text{ K}$ und $T = 1600 \text{ K}$.

8.6 Bearbeiten Sie die Aufgabe am Ende von Kapitel 2.8.1 (Molenbruch $x(^{14}\text{C})$ in „frischem“ natürlichem Kohlenstoff). Sie können dabei für die Geschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall von ^{14}C den Wert $k = 3.83 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ verwenden (siehe Übung 4.8).

8.7 Gleichung (2.196) im Skript formuliert eine der typischen Kernspaltungsreaktionen in konventioneller Form, hier als Reaktion der nackten Atomkerne umformuliert:



1. Was ist die Molekularität der Reaktion?
2. Formulieren Sie die stöchiometrische Gleichung und den hierzu gehörenden Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit.
3. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus$ aus dem Massendefekt.
4. Diskutieren Sie kritisch die Formulierung dieser Elementarreaktion und suchen Sie Alternativen, die eventuell etwas realistischer den genauen „molekularen“ Verlauf beschreiben (Begründung! Hinweis: Betrachten Sie die Rückreaktion!)

8.8 Aufgaben zur Poissonverteilung (freiwillige Ergänzungen zur Mathematik und Statistik)

8.8.1 Werten Sie die Daten aus Tabelle 2.2 (im Kap. 2.8.1 des Skripts) zur Poissonstatistik des radioaktiven Zerfalls aus, indem Sie eine geeignete Graphik anfertigen. Bestimmen Sie die Parameter der Poissonverteilung. Versuchen Sie auch eine linearisierte Darstellung der Poissonverteilung zu finden, und tragen Sie die experimentellen Daten aus Tabelle 2.2 dementsprechend auf. Werten Sie die Daten im Hinblick auf die Parameter der Verteilung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus.

8.8.2 Zeigen Sie, dass die Poissonverteilung als Grenzwert der Binomialverteilung folgt, mit der folgenden Nomenklatur:

$$P(r) = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ np = \text{const}}} \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r (1-p)^{n-r} = \frac{(np)^r}{r!} e^{-np} \quad (8)$$

wobei Sie den Grenzübergang so ausführen, dass (np) konstant bleibt.

Hinweis: Benutzen Sie die Taylor-Entwicklungen:

$$(1+x)^n = \sum_{k=0}^n \frac{x^k n!}{(n-k)! k!} \quad (9)$$

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (10)$$

8.8.3 Behandeln Sie den Grenzfall, dass die Poissonverteilung für grosse Werte des Mittelwertes und der Fakultäten praktisch kontinuierlich ist und leiten Sie einen Näherungsausdruck für diese kontinuierliche Funktion mit Hilfe der Stirlingschen Näherung für die Fakultät her, mit

$$r! \approx r^{r+\frac{1}{2}} e^{-r} \sqrt{2\pi} \left(1 + \frac{1}{12r} + \frac{1}{288r^2} \right) \quad (11)$$

Hinweise:

- i. Da r als gross angenommen wird, können Sie den oben angegebenen, genäherten Ausdruck für $r!$ stark vereinfachen.
- ii. Setzen Sie die dann erhaltene vereinfachte Näherung für $r!$ in die Binomialverteilung ein. Dies ist die gesuchte kontinuierliche Funktion.
- iii. Zeigen Sie, dass für grosse Werte von np die Poissonverteilung in die Gaussverteilung übergeht.

Bestimmen Sie nun die Halbwertsbreite der kontinuierlichen Funktion auf die übliche Weise graphisch und numerisch.

8.8.4 Versuchen Sie, mit Hilfe eines Algorithmus für Zufallszahlen eine Treppenfunktion wie in Bild 2.15 (im Kap. 2.8.1 des Skripts) für diese Poissonverteilung zu erzeugen (benutzen Sie dafür das zuvor berechnete λ' und verwenden Sie kleine Zeitschritte, z.B. 1 ms), und fertigen Sie eine entsprechende Graphik an. Äussern Sie sich zur Verteilung der Zeiten zwischen benachbarten Zerfällen (Stufen). Betrachten Sie des Weiteren die folgenden Grenzfälle: erstens, ein System, in dem eine sehr grosse Stoffmenge mit einer sehr geringen Geschwindigkeitskonstante zerfällt und deshalb die Zahl der beobachteten Ereignisse in kurzen Zeitintervallen gering ist, und zweitens, ein System mit gesamthaft kleiner Teilchenzahl (z.B. 100 Teilchen), die im betrachteten Zeitraum nach einem stochastisch-exponentiellen Gesetz zerfällt.

8.8.5 Tabelle 2.2 im Skript gibt die Daten eines historischen Experiment zum radioaktiven Zerfall. Wenn mit der gleichen Reihe radioaktiven Materials genau gleiche Serien von Messungen wiederholt werden, würde man in jeder neuen Messserie ein ähnliches, aber wegen der statistischen Schwankungen nicht genau gleiches Ergebnis erhalten (z.B. wäre in der zweiten Serie $N_{x=3} = 530$, in der dritten Serie $N_{x=3} = 540$, in der vierten Serie $N_{x=3} = 523$ usw).

a) Berechnen Sie betreffende Standardabweichung für alle Werte von N_x (also $S(N_x)$ mit $x = 0, 1, 2$, das ist natürlich verschieden von $S_x!$), unter der Annahme, dass auch für N_x eine Poissonstatistik gilt.

b) Versuchen Sie durch eine numerische Simulation „Messergebnisse“ für entsprechende Messserien zu erzeugen und prüfen Sie die Gültigkeit einer Poissonverteilung für die N_x .

c) Fertigen Sie ein Diagramm analog zu Bild 2.16 an, wo die theoretische Poissonverteilung als Balkendiagramm dargestellt wird, während die experimentellen Daten aus der Tabelle 2.2 als Punkte mit den Fehlerbalken einer Poissonstatistik angegeben werden.