

Lösungen zum Übungsblatt 12

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

12.1 M (10 Punkte)

Alle biosynthetisch erzeugten C-Verbindungen enthalten das radioaktive C-Isotop C-14. Der Massenanteil des C-14 am Gesamtkohlenstoff ist

$$\frac{m(\text{C-14})}{m(\text{C}_{\text{Ges}})} = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Ein Mensch von 70 kg enthält 2,1 kg C. Die Halbwertszeit von C-14 beträgt 5700 Jahre. Wieviele C-14-Atome zerfallen in einem Menschen an einem Tag?

Lösung:

$$\frac{m(\text{C}_{14})}{m(\text{C}_{\text{Ges}})} = 1,2 \cdot 10^{-12} \Leftrightarrow m(\text{C}_{14}) = 2,1 \text{ kg} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12} = 2,52 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$$

$$N(\text{C}_{14}) = \frac{m(\text{C}_{14})}{M(\text{C}_{14})} \cdot N_A = \frac{2,52 \cdot 10^{-12} \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{14 \text{ g mol}^{-1}} = 1,08 \cdot 10^{14}$$

Der radioaktive Zerfall ist eine Reaktion 1. Ordnung. Dafür gilt:

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

Wir ersetzen die Geschwindigkeitskonstante durch die Halbwertszeit. Bei einer Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

und wir erhalten:

$$-\int_{N_0}^N \frac{1}{N} dN = \frac{\ln 2}{\tau} \int_0^t dt \rightarrow \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\frac{\ln 2}{\tau} \cdot t$$

$$\Delta N = N_0 - N = N_0 - N_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\ln 2}{\tau} \cdot t\right\}$$

$$= 1,08 \cdot 10^{14} - 1,08 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left\{-\frac{\ln 2}{5700 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}\right\} = 3,6 \cdot 10^7$$

12.2 L (10 Punkte)

Die Pyrolyse von Dimethylquecksilber verläuft nach einer Reaktion 1. Ordnung. Man hielt eine Substratprobe eine bekannte Zeit bei konstanter Temperatur und bestimmte anschließend das Ausmaß der Zersetzung (in % der Anfangskonzentration $[A]_0$). Leiten Sie aus den folgenden Messwerten die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung bei jeder Temperatur ab und bestimmen Sie die Aktivierungsenergie E_a .

T/°C	Zeit/min.	% Zersetzung
331,7	120	32,4
319,8	330	35,3
305,2	840	33,5

Lösung:

Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Integration vom Anfang bis zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung ergibt:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Auflösung nach k ergibt

$$k = -\frac{\ln \frac{[A]}{[A]_0}}{t}$$

Am Anfang war $[A]_0$ vorhanden, davon wurden 32,4 % zersetzt, d.h.

$$[A] = [A]_0 - [A]_{\text{zer}} = [A]_0 - 0,324[A]_0 = [A]_0 (1 - 0,324)$$

Wir erhalten bei 331,7°C (604,7 K)

$$k = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 (1 - 0,324)}}{120 \text{ min}} = \frac{\ln \frac{1}{0,676}}{120 \text{ min}} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Bei 319,8°C (592,8 K) ergibt sich:

$$k = \frac{\ln \frac{1}{1 - 0,353}}{330 \text{ min}} = \frac{\ln \frac{1}{0,647}}{330 \text{ min}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Bei 305,2°C (578,2 K) ergibt sich:

$$k = \frac{\ln \frac{1}{1 - 0,335}}{840 \text{ min}} = \frac{\ln \frac{1}{0,665}}{840 \text{ min}} = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergie bestimmen wir aus der Arrheniusgleichung:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{oder} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Wir schreiben diese Gleichung für zwei verschiedene Temperaturen (Index 1 und 2) und subtrahieren

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \rightarrow \quad E_a = \frac{-R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Wir setzen zwei Wertepaare ein (z.B. ersten und letzten) und erhalten

$$E_a = \frac{-8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \ln \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{8,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}}{\frac{1}{604,7 \text{ K}} - \frac{1}{578,2 \text{ K}}} = \frac{15,77 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}}{7,25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}} = 208,1 \text{ kJmol}^{-1}$$

12.3 L (10 Punkte)

Benutzen Sie die folgenden Daten, um die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von Malonsäure zu bestimmen.



T/(°C)	153.6	143.5	136.4	134.2	129.4	125.9
k/(10 ⁻³ s ⁻¹)	1.083	0.410	0.208	0.169	0.107	0.0763

Hinweis: Tragen Sie lnk gegen 1/T auf.

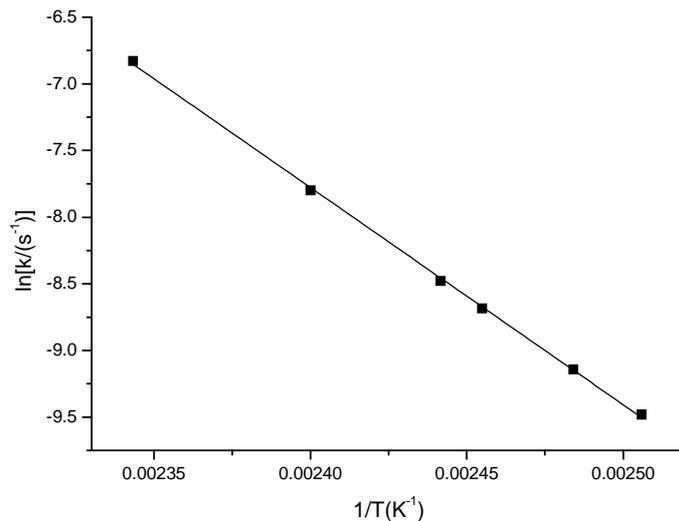
Lösung

Die Arrhenius Gleichung lautet:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

T/(K)	426,8	416,7	409,6	407,4	402,6	399,1
1/T(K ⁻¹)	0,002344	0,002400	0,002442	0,002455	0,002484	0,002506
k/(10 ⁻³ s ⁻¹)	1.083	0.410	0.208	0.169	0.107	0.0763
ln[k/(s ⁻¹)]	-6,823	-7,799	-8,478	-8,686	-9,143	-9,481



Die Steigung kann durch Extrapolation oder durch 2 Wertepaare bestimmt werden. Hier: 1. und letzter Wert:

$$m = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-6,823 + 9,481}{\frac{1}{426,8K} - \frac{1}{399,1K}} = -16345K$$

Vergleich mit der Arrhenius Gleichung ergibt:

$$m = -\frac{E_A}{R} \Leftrightarrow E_A = -R \cdot m$$

$$E_A = -8,314JK^{-1}mol^{-1} \cdot (-16345K) = 135,9kJmol^{-1}$$

12.4 L (10 Punkte)

Integrieren Sie die folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1.5}$$

Geben Sie die Halbwertszeit τ als Funktion der Geschwindigkeitskonstante k an.

Lösung

$$\begin{aligned}
 -\frac{dA}{dt} &= kA^{1.5} \\
 -\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^{1.5}} &= \int_0^t k dt, \quad -\left[-\frac{2}{A^{0.5}}\right]_{A_0}^A = kt \\
 -\left[-\frac{2}{A^{0.5}} - \left(-\frac{2}{A_0^{0.5}}\right)\right] &= kt, \quad \frac{2}{A^{0.5}} - \frac{2}{A_0^{0.5}} = kt \\
 \frac{2}{\sqrt{A}} &= \frac{2}{\sqrt{A_0}} + kt \quad (1)
 \end{aligned}$$

Halbwertszeit: $t = \tau$, $A = \frac{1}{2}A_0$

Damit erhalten wir aus Gleichung (1):

$$\begin{aligned}
 \frac{2}{\sqrt{\frac{A_0}{2}}} - \frac{2}{\sqrt{A_0}} &= \frac{2\sqrt{2}-2}{\sqrt{A_0}} = k\tau \\
 \tau &= \frac{2\sqrt{2}-2}{k\sqrt{A_0}}
 \end{aligned}$$

12.5 M (10 Punkte)

Die Dimerisierung von Iodatomen mit der Reaktionsgleichung $2I \rightarrow I_2$ verlaufe nach einer Reaktion 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 3.50 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie lange dauert es, bis die Konzentration der Iodatome von 0.26 mol L^{-1} auf 0.011 mol L^{-1} gefallen ist?

$$\begin{aligned}
 2I \rightarrow I_2 \quad \rightarrow \quad 2A \rightarrow B \\
 v = -\frac{dA}{dt} = 2kA^2 \quad \rightarrow \quad -\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = \int_0^t 2k dt \\
 \rightarrow \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = 2kt
 \end{aligned}$$

$$t = \frac{\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}\right)}{2k} = \frac{\left(\frac{1}{0,011} - \frac{1}{0,26}\right) \text{ L mol}^{-1}}{2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{(90,91 - 3,846) \text{ s}}{7 \cdot 10^{-4}} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 34,7 \text{ h}$$