

Übung 7

(7. November 2012)

Ausgabe: Freitag, 26.10.12
Rückgabe: Freitag, 02.11.12, vor der Vorlesung (vor 7.45)
Besprechung: Mi/Fr/Mo, 07./09./12.11.12 (in den Übungsgruppen)
Verantwortlich: 1. Robert Prentner 2. Carine Manca Tanner

7.1 Lesen Sie Kapitel 2 und 3 des Skriptes (Kinetik), soweit verteilt, und stellen Sie Fragen (schriftlich), wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

7.2 Diskutieren Sie die hypothetische bimolekulare Reaktion



Unter welchen Bedingungen könnte Sie stattfinden?

7.3 Komplexmechanismus der Rekombination

Untersuchen Sie, welche Stoffe sinnvoll eingesetzt werden können, um die Rekombination



mit einem Komplexbildner auf dem Weg über den Komplexmechanismus der Rekombination zu beschleunigen. Diskutieren Sie die folgenden Moleküle als Komplexbildner und geben Sie passende Reaktionen hierzu an:

N_2 , O_2 , Ar, CH_4 , NH_3 , C_6H_6 , NO, NO_2 , Cl_2 , H_2O , Xe, HF.

Welche Moleküle sind geeignet, welche Probleme können auftreten?

7.4* Im menschlichen Körper (77 kg) befinden sich etwa 187 g Kalium. Berechnen Sie die radioaktive Aktivität des Menschen in Becquerel, die auf den natürlichen radioaktiven Zerfall von ^{40}K zurückzuführen ist. Vergleichen Sie das mit der Aktivität von 1g ^{238}U . Die benötigten Daten finden Sie im *Handbook of Chemistry and Physics*, welches z.B. online unter <http://www.hbcpnetbase.com/> zugänglich ist, oder im Skript.

7.5 (freiwillig) „Chemische Verschiebung“ des radioaktiven Zerfalls

1. Lesen Sie den beiliegenden Artikel von T. Ohtsuki *et al.* (2004) zum radioaktiven Zerfall von ^7_4Be und beschreiben Sie in eigenen Worten kurz die Vorgehensweise zur Bestimmung der „chemischen Verschiebung“ des radioaktiven Zerfalls in diesen Experimenten. Äussern Sie sich zu den angegebenen experimentellen Unsicherheiten in Tabelle 1.
2. Berechnen Sie für die Ergebnisse in Tabelle 1 die Stoffmenge von ^7_4Be (in mol), die einer mittleren Zählrate von 10'000 Ereignissen in einem Zeitintervall von einer Stunde entspricht. Was ist die Halbwertsbreite der Poissonverteilung mit dieser Zählrate? Fertigen Sie eine Graphik der Verteilung an.

3. Berechnen Sie die Halbwertszeit des „nackten“ $^{40}\text{K}^{19+}$ Atomkerns aus den im Skript und in Übung 6 angegebenen Daten.

7.6* (freiwillig) Poissonverteilung

1. Tragen Sie die historischen Ergebnisse in Tabelle 2.2 des Skriptes als $P(x, \lambda)$ graphisch geeignet auf. Berechnen Sie den Mittelwert λ und prüfen Sie die Aussage, dass nur ungefähr 37% der Ergebnisse eine Abweichung von mehr als $\Delta x = \sqrt{\lambda}$ vom Mittelwert zeigen.
2. Ergänzen Sie das Diagramm, indem Sie neben den experimentellen Werten auch die theoretischen Werte einer Poissonverteilung einzeichnen (als Punkte und als kontinuierliche Funktion)
3. Zeigen Sie durch exakte Summation, dass der Mittelwert für die Poissonverteilung λ und die Standardabweichung $\sqrt{\lambda}$ ist.
Hinweis: Verwenden Sie die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion. (Siehe Skript Kapitel 2.8, welches Sie im Detail nachrechnen sollten)

- 7.7*** Für die Umsetzung von $c_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ Acetylcystein mit 1 mmol dm^{-3} Iodacetamid (Inhibitor) werden folgende Konzentrationen als Funktion der Zeit gemessen:

$c / (\text{mmol dm}^{-3})$	0.65	0.47	0.36	0.31	0.23	0.18	0.15	0.13
t / s	15	30	45	60	90	120	150	180

Es handelt sich hierbei um eine Grundreaktion analog einer irreversiblen Enzymhemmung. Informieren Sie sich über die Struktur und die Funktion der Reaktanden.

1. Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante:
 - (a) mittels Integrationsmethode
 - (b) mittels Halbwertszeitmethode
 - (c) mittels der Methode des Differenzenquotienten
2. Vergleichen Sie die Resultate der drei Methoden in 7.7.1, sowie den Arbeitsaufwand und die Genauigkeit der Resultate.

- 7.8*** Im Skript Kapitel 2.7.4 wird erwähnt, dass die Reaktion (2.154b) auch in Richtung der Rückreaktion stattfindet. Das entspräche dann einer Elektroneneinfangreaktion, also im einfachsten Fall dem unimolekularen radioaktiven Zerfall des Ar^{18+} Ions:



mit einer Halbwertszeit $t_{1/2}=35 \text{ d}$. Geben Sie eine Abschätzung der betreffenden Gleichgewichtskonstante und der Geschwindigkeitskonstanten in beiden Richtungen.

Hinweis: Sie benötigen $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$, das Sie aus dem Massendefekt abschätzen können (warum?). Sie können auch die Konzentration der Elektronen am Atomkern mit der Elektronendichte eines 1s-Orbitals in einem Wasserstoff-ähnlichen Ion abschätzen.

7.9 (freiwillig) Bimolekulare Reaktion und die Begegnungswahrscheinlichkeit von Zahlen

Das Zeitgesetz 2. Ordnung für die bimolekulare Elementarreaktion wurde mit einer statistischen Annahme über die Verteilung von Molekülen in einem Volumen theoretisch begründet.

1. Eine Analogie dazu kann man in der Begegnung zweier Zahlen in der Ziffernfolge der Zahl e finden. Berechnen Sie die statistische Wahrscheinlichkeit, dass zwei Ziffern „Null“ benachbart auftreten (also eine Ziffernfolge.. xy00z... etc. mit beliebigen x, y, z) und vergleichen Sie mit der tatsächlichen relativen Häufigkeit einer solchen Ziffernfolge in der Zahl e für die ersten 100, 1000 und 10000 Ziffern.
2. Eine andere Art der „Begegnung“ zweier besonderer Zahlen ist das benachbarte Auftreten zweier Primzahlen, sogenannte Primzahlpaare oder Primzahlzwillinge (also zwei ungerade Zahlen im Abstand 2, die Primzahlen sind). Für Primzahlen gibt es die Vermutung, dass die mittlere Dichte

$$\langle \rho_p(N) \rangle \approx \frac{1}{\ln N} \quad (4)$$

beträgt, was man als Wahrscheinlichkeit interpretieren kann, eine Primzahl in einem grösseren Intervall um die Zahl N herum zu finden. Prüfen Sie anhand einer Primzahl-tabelle ob diese Vermutung empirisch ungefähr gilt. Des Weiteren wird aufgrund einer „statistischen“ Annahme vermutet, dass für die mittlere Dichte der Primzahlpaare

$$\langle \rho_{pp}(N) \rangle \approx \left(\frac{1}{\ln N} \right)^2 \quad (5)$$

gilt. Überprüfen Sie ebenfalls, ob diese Annahme empirisch gerechtfertigt ist.

- 7.10** (freiwillig) Informieren Sie sich über Anwendungen des „reduktiven Schweissens“ mit H Atomgas und geben Sie Beispiele an.