

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

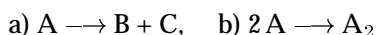
Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 16

12. 11. 2002

Aufgabe 16.1

Schreiben Sie jeweils eine Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktionen



an unter der Annahme, daß es sich um Elementarreaktionen handelt. Warum ist diese Annahme wichtig?

Aufgabe 16.2

Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion

- a) nullter, b) erster, c) zweiter Ordnung?

Aufgabe 16.3

Der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die natürliche Lebensdauer τ einer Substanz ist definiert als $\tau = 1/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante), ihre Halbwertszeit ist diejenige Zeit, nach der 50 % der Substanz zerfallen sind. Zur Altersbestimmung archäologischer Funde wird häufig der Zerfall des Kohlenstoff-Isotops ^{14}C (Halbwertszeit 5730 Jahre) herangezogen (Radiocarbon-Methode nach Libby, 1949; Nobelpreis für Chemie 1960).

- a) Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wobei N_0 die Anzahl radioaktiver Atome zum Zeitpunkt Null und $N(t)$ ihre Anzahl zum Zeitpunkt t ist, und integrieren Sie es.
b) Die Aktivität einer radioaktiven Substanz $A(t)$ ist definiert als die Zahl der Zerfälle pro Zeiteinheit. Sie läßt sich durch Ableiten des Geschwindigkeitsgesetzes $N(t)$ nach der Zeit erhalten:

$$A(t) = \left| \frac{dN(t)}{dt} \right|.$$

Zeigen Sie, daß für ihre Zeitabhängigkeit gilt:

$$A(t) = A(t=0) \cdot e^{-t/\tau}.$$

- c) Berechnen Sie aus der Halbwertszeit die natürliche Lebensdauer von ^{14}C .
d) Erfahrungsgemäß beträgt die Analysegenauigkeit der ^{14}C -Aktivität etwa 0,2 %, d.h. wenn die Aktivität einer Probe auf 0,2 % des ursprünglichen Wertes abgefallen ist, wird die Methode ungenau. Bis zu welchem maximalen Alter kann man diese Methode daher anwenden?
e) Rußproben aus einer Felszeichnung der Grotte du Chauvet (Ardèche, Frankreich) ergaben eine Restaktivität von 2,35 % ^{14}C . Welches Alter wird der Zeichnung zugeschrieben? (N.B.: dieses Ergebnis ist umstritten; welche Fehlerquellen sind denkbar?)

Aufgabe 16.4

Für die basische Hydrolyse von Nitrobenzoesäure-ethylester wurden in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer folgende Umsätze bestimmt:

t/s	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[A]/10^{-2}\text{M}$	5.00	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

- a) Tragen Sie $[A]$ gegen t auf, und bestimmen Sie graphisch für drei verschiedene Anfangskonzentrationen $[A]_0$ (für $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ und $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$) die Halbwertszeit t_H . Ist t_H unabhängig von $[A]_0$?
b) Tragen Sie t_H gegen $1/[A]_0$ auf, und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. *Hinweis:* Integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 2. Ordnung.