

Grundlagen der Mathematik für Biologen

- Blatt 11 -

Abgabe: Montag, den 20.01.2013, vor der Vorlesung, spätestens 14:05 Uhr

Lektüreaufgabe: Skript Kap. 5.5.2 und 5.9, Anhang A Gebrauchsanleitung für logarithmisches Papier

Themen: Arrheniusgleichung, Aktivierungsenergie E_a , Photometrie, graphischer Test auf allgemeine Potenzfunktion

1. Für die Geschwindigkeitskonstante k einer chemischen Reaktion 2. Ordnung seien folgende Daten bekannt:

T [K]	300	350	400	450
k [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

- a) Überprüfen Sie durch einen geeigneten graphischen Test, ob eine Arrheniusgleichung erfüllt ist. (2)
b) Wenn ja, bestimmen Sie aus dem ersten und letzten Wertepaar näherungsweise die Aktivierungsenergie E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (keine Nachkommastelle) dieser Reaktion. (2)

2. a) Im Innern der Zelle finde ein natürlicher Abbauprozess $A \rightarrow \text{Produkte}$ statt, dessen Geschwindigkeitskonstante k einer Arrheniusgleichung

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

genügt ($R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie betrage $E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich k , wenn der Prozess nicht bei normaler Körpertemperatur $T = 370 \text{ K}$ abläuft ($= 37^\circ\text{C}$), sondern bei hohem Fieber $T = 375 \text{ K}$ ($= 42^\circ\text{C}$)? Hinweis: Berechnen Sie zunächst das Größenverhältnis $\frac{k_{\text{neu}}}{k_{\text{alt}}}$. (4)

- b) Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich dann die Halbwertszeit? (2)

3. Von Nitrat (= A) in Trinkwasser wurden anhand sieben spezifisch eingefärbter Proben im Photometer mit Küvettenbreite $d = 1 \text{ cm}$ folgende Daten ermittelt:

[A] [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	0	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
τ	1	0,930	0,860	0,750	0,560	0,470	0,380

- a) Entscheiden Sie mittels halblogarithmischem Papier, bis zu welcher Konzentrationshöhe $[A]_{\text{max}}$ die Punkte ($[A] | \ln \tau$) auf einer fallenden Gerade $\ln \tau = -C \cdot [A]$ liegen. (1)
b) Berechnen Sie für den Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\text{max}}$ zunächst die $\ln \tau$ -Werte (4 Nachkommastellen) und dann die Steigung $-C$ und den Extinktionskoeffizienten ϵ (mit Einheit, 4 Nachkommastellen). (3)
c) Bei zwei Proben unbekannter Konzentration wurde $\tau = 0,995$ bzw. $\tau = 0,610$ gemessen. Wie hoch war jeweils die Konzentration $[A]$ (3 Nachkommastellen)? (1)

4. Nach dem Physiologen Max Rubner (1893) besteht für Lebewesen der gleichen, Art aber unterschiedlicher Größe, zwischen dem Stoffwechsel S (O_2 -Aufnahme, CO_2 -Abgabe, Kalorienbedarf pro Zeiteinheit) und dem Körpergewicht m [kg] sehr häufig ein artenspezifisches Potenzgesetz

$$S = a \cdot m^b.$$

Für Hunde wurden von Rubner folgende Daten publiziert:

m [kg]	3,0	6,5	9,6	18,2	24,0	31,2
S [$\text{cal} \cdot \text{h}^{-1}$]	11,2	17,9	26,0	34,0	40,8	47,4

- a) Entscheiden Sie durch geeigneten graphischen Test, ob die Rubnersche Regel für Hunde gilt. (1)
b) Wenn ja, berechnen Sie die Konstanten a und b in obiger Formel (2 Nachkommastellen) näherungsweise mittels des ersten und letzten Wertepaares in der Tabelle. (2)

Bedingungen für den Erwerb des Übungsscheines:

- Auf mindestens 11 Übungsblätter jeweils mindestens 6 Punkte erhalten, sowie insgesamt mindestens 100 Punkte. Es sind 13 Übungsblätter mit jeweils mindestens 15 Punkten geplant, insgesamt mindestens 200 Punkte.
- Bestehen einer Klausur.

Klausurtermine:

1. Termin: Do, 21.02.2013, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A + B
2. Termin: Do, 11.04.2014, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A

Arrheniusgleichung:

Ist y eine monoton wachsende Funktion der Temperatur T , so gilt oft (nicht immer, testen!): Hat man eine verbundene Messreihe mit Wertepaaren $(T_1|y_1), \dots, (T_n|y_n)$, so liegen die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ auf einer Geraden mit negativer Steigung $-b$ (SI-Einheit von $b = \text{Kelvin}$). In diesem Fall gilt die Formel

$$y = y_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (\text{Arrhenius, 1882})$$

Die Aktivierungsenergie E_a chemischer Prozesse:

Die Geschwindigkeitskonstante k chemischer Prozesse wächst mit der Temperatur T häufig (nicht immer, testen!) gemäß einer Arrheniusgleichung $k = k_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right)$. In diesem Fall gilt der Zusammenhang:

$$\text{Aktivierungsenergie } E_a = b \cdot R,$$

wobei $R \approx 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ die universelle Gaskonstante ist.

Berechnung von $-b$ entweder bestmöglich mit linearer Regression (3-Schritt-Verfahren) als Steigung der Geraden durch die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ oder, größer, aus zwei Wertepaaren einer verbundenen Messreihe für T und k , meist dem ersten und letzten:

$$-b = \frac{\ln k_n - \ln k_1}{T_n^{-1} - T_1^{-1}}$$

Photometrie:

Die Intensität I monochromen Lichts sinkt beim Durchgang durch ein homogenes Medium der Schichtdicke d gemäß einem natürlichen Abbaugesetz $I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d)$ (Absorptionskonstante μ abhängig von Medium und Wellenlänge). Mit den Bezeichnungen **Transmission** $\tau = \frac{I}{I_0}$ ($0 \leq \tau \leq 1$) und **Extinktion** $E = -\ln \tau = |\ln \tau|$ folgt:

$\tau = \exp(-\mu \cdot d)$ und $E = \mu \cdot d$, d.h. immer gilt:

- (1) E ist proportional zu d , wenn nur d variiert.

Nun werde die Wellenlänge des Lichts und d konstant gehalten, aber das Medium wie folgt variiert: Man nehme n Proben eines gelösten Stoffes A , spezifisch eingefärbt, mit unterschiedlichen Konzentrationen $[A]_i$, fülle sie in Küvetten gleichen Durchmessers d und messe im Photometer jeweils die Transmission τ_i nach Durchtritt des Lichts durch die Küvette ($i = 1, \dots, n$). Klar ist: Je größer $[A]$, umso dunkler die Lösung, umso kleiner τ .

Frage: Sinkt τ als Funktion von $[A]$ nach einem natürlichen Abbaugesetz? Dies wird graphisch geprüft wie folgt: Liegen die Punkte $(c_i \mid \ln \tau_i) = (c_i \mid -E)$ auf einer fallenden Geraden? Indem man zunächst das Gerät so justiert, dass bei $[A] = 0$ (= reines Lösungsmittel) $\tau = 1$ eingestellt wird, müsste diese Gerade (Eichgerade) dann durch den Ursprung verlaufen, weil ja dann $(0 \mid \ln \tau_0) = (0 \mid \ln 1) = (0 \mid 0)$ ist.

Wenn wenigstens in einem gewissen Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\max}$ dieser Test positiv ausfällt, so hat man dort eine photometrische Messmethode für $[A]$ gefunden. Denn in diesem Bereich gilt außer (1) auch

- (2) E ist proportional zu $[A]$, wenn nur $[A]$ variiert.

Aus (1) und (2) folgt nach Regel der Vorlesung die Existenz einer Konstanten ϵ (**Extinktionskoeffizient**), welche nicht von d und $[A]$ abhängt, sondern nur vom Färbemittel und der Wellenlänge des Lichts, so dass im Bereich $0 \leq [A] \leq c_{\max}$ gilt:

$$E = \epsilon \cdot [A] \cdot d \quad (\text{Gesetz von Lambert-Beer})$$

Da d und ϵ bekannte methodenspezifische Konstanten sind, und E mittels des Photometers bestimmt wird, kann man hieraus die Konzentration $[A]$ berechnen.

Bemerkung: Rechnet man durchgängig mit \log statt mit \ln , so wird ϵ durch $\epsilon / \ln 10$ („dekadischer Extinktionskoeffizient“) ersetzt, denn es gilt $\log x = \ln x / \ln 10$. Man spricht dann von „dekadischer Extinktion $E = -\log \tau = |\log \tau|$ “.

Grundlagen der Mathematik für Biologen

- Blatt 11 -

Abgabe: Montag, den 20.01.2013, vor der Vorlesung, spätestens 14:05 Uhr

Lektüreaufgabe: Skript Kap. 5.5.2 und 5.9, Anhang A Gebrauchsanleitung für logarithmisches Papier

Themen: Arrheniusgleichung, Aktivierungsenergie E_a , Photometrie, graphischer Test auf allgemeine Potenzfunktion

1. Für die Geschwindigkeitskonstante k einer chemischen Reaktion 2. Ordnung seien folgende Daten bekannt:

T [K]	300	350	400	450
k [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

- a) Überprüfen Sie durch einen geeigneten graphischen Test, ob eine Arrheniusgleichung erfüllt ist. (2)
b) Wenn ja, bestimmen Sie aus dem ersten und letzten Wertepaar näherungsweise die Aktivierungsenergie E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] (keine Nachkommastelle) dieser Reaktion. (2)

2. a) Im Innern der Zelle finde ein natürlicher Abbauprozess $A \rightarrow \text{Produkte}$ statt, dessen Geschwindigkeitskonstante k einer Arrheniusgleichung

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

genügt ($R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie betrage $E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich k , wenn der Prozess nicht bei normaler Körpertemperatur $T = 370 \text{ K}$ abläuft ($= 37^\circ\text{C}$), sondern bei hohem Fieber $T = 375 \text{ K}$ ($= 42^\circ\text{C}$)? Hinweis: Berechnen Sie zunächst das Größenverhältnis $\frac{k_{\text{neu}}}{k_{\text{alt}}}$. (4)

- b) Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich dann die Halbwertszeit? (2)

3. Von Nitrat (= A) in Trinkwasser wurden anhand sieben spezifisch eingefärbter Proben im Photometer mit Küvettenbreite $d = 1 \text{ cm}$ folgende Daten ermittelt:

[A] [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	0	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
τ	1	0,930	0,860	0,750	0,560	0,470	0,380

- a) Entscheiden Sie mittels halblogarithmischem Papier, bis zu welcher Konzentrationshöhe $[A]_{\text{max}}$ die Punkte ($[A] | \ln \tau$) auf einer fallenden Gerade $\ln \tau = -C \cdot [A]$ liegen. (1)
b) Berechnen Sie für den Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\text{max}}$ zunächst die $\ln \tau$ -Werte (4 Nachkommastellen) und dann die Steigung $-C$ und den Extinktionskoeffizienten ϵ (mit Einheit, 4 Nachkommastellen). (3)
c) Bei zwei Proben unbekannter Konzentration wurde $\tau = 0,995$ bzw. $\tau = 0,610$ gemessen. Wie hoch war jeweils die Konzentration $[A]$ (3 Nachkommastellen)? (1)

4. Nach dem Physiologen Max Rubner (1893) besteht für Lebewesen der gleichen, Art aber unterschiedlicher Größe, zwischen dem Stoffwechsel S (O_2 -Aufnahme, CO_2 -Abgabe, Kalorienbedarf pro Zeiteinheit) und dem Körpergewicht m [kg] sehr häufig ein artenspezifisches Potenzgesetz

$$S = a \cdot m^b.$$

Für Hunde wurden von Rubner folgende Daten publiziert:

m [kg]	3,0	6,5	9,6	18,2	24,0	31,2
S [$\text{cal} \cdot \text{h}^{-1}$]	11,2	17,9	26,0	34,0	40,8	47,4

- a) Entscheiden Sie durch geeigneten graphischen Test, ob die Rubnersche Regel für Hunde gilt. (1)
b) Wenn ja, berechnen Sie die Konstanten a und b in obiger Formel (2 Nachkommastellen) näherungsweise mittels des ersten und letzten Wertepaares in der Tabelle. (2)

Bedingungen für den Erwerb des Übungsscheines:

- Auf mindestens 11 Übungsblätter jeweils mindestens 6 Punkte erhalten, sowie insgesamt mindestens 100 Punkte. Es sind 13 Übungsblätter mit jeweils mindestens 15 Punkten geplant, insgesamt mindestens 200 Punkte.
- Bestehen einer Klausur.

Klausurtermine:

1. Termin: Do, 21.02.2013, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A + B
2. Termin: Do, 11.04.2014, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A

Arrheniusgleichung:

Ist y eine monoton wachsende Funktion der Temperatur T , so gilt oft (nicht immer, testen!): Hat man eine verbundene Messreihe mit Wertepaaren $(T_1|y_1), \dots, (T_n|y_n)$, so liegen die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ auf einer Geraden mit negativer Steigung $-b$ (SI-Einheit von $b = \text{Kelvin}$). In diesem Fall gilt die Formel

$$y = y_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (\text{Arrhenius, 1882})$$

Die Aktivierungsenergie E_a chemischer Prozesse:

Die Geschwindigkeitskonstante k chemischer Prozesse wächst mit der Temperatur T häufig (nicht immer, testen!) gemäß einer Arrheniusgleichung $k = k_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right)$. In diesem Fall gilt der Zusammenhang:

$$\text{Aktivierungsenergie } E_a = b \cdot R,$$

wobei $R \approx 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ die universelle Gaskonstante ist.

Berechnung von $-b$ entweder bestmöglich mit linearer Regression (3-Schritt-Verfahren) als Steigung der Geraden durch die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ oder, größer, aus zwei Wertepaaren einer verbundenen Messreihe für T und k , meist dem ersten und letzten:

$$-b = \frac{\ln k_n - \ln k_1}{T_n^{-1} - T_1^{-1}}$$

Photometrie:

Die Intensität I monochromen Lichts sinkt beim Durchgang durch ein homogenes Medium der Schichtdicke d gemäß einem natürlichen Abbaugesetz $I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d)$ (Absorptionskonstante μ abhängig von Medium und Wellenlänge). Mit den Bezeichnungen **Transmission** $\tau = \frac{I}{I_0}$ ($0 \leq \tau \leq 1$) und **Extinktion** $E = -\ln \tau = |\ln \tau|$ folgt:

$\tau = \exp(-\mu \cdot d)$ und $E = \mu \cdot d$, d.h. immer gilt:

- (1) E ist proportional zu d , wenn nur d variiert.

Nun werde die Wellenlänge des Lichts und d konstant gehalten, aber das Medium wie folgt variiert: Man nehme n Proben eines gelösten Stoffes A , spezifisch eingefärbt, mit unterschiedlichen Konzentrationen $[A]_i$, fülle sie in Küvetten gleichen Durchmessers d und messe im Photometer jeweils die Transmission τ_i nach Durchtritt des Lichts durch die Küvette ($i = 1, \dots, n$). Klar ist: Je größer $[A]$, umso dunkler die Lösung, umso kleiner τ .

Frage: Sinkt τ als Funktion von $[A]$ nach einem natürlichen Abbaugesetz? Dies wird graphisch geprüft wie folgt: Liegen die Punkte $(c_i \mid \ln \tau_i) = (c_i \mid -E)$ auf einer fallenden Geraden? Indem man zunächst das Gerät so justiert, dass bei $[A] = 0$ (= reines Lösungsmittel) $\tau = 1$ eingestellt wird, müsste diese Gerade (Eichgerade) dann durch den Ursprung verlaufen, weil ja dann $(0 \mid \ln \tau_0) = (0 \mid \ln 1) = (0 \mid 0)$ ist.

Wenn wenigstens in einem gewissen Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\max}$ dieser Test positiv ausfällt, so hat man dort eine photometrische Messmethode für $[A]$ gefunden. Denn in diesem Bereich gilt außer (1) auch

- (2) E ist proportional zu $[A]$, wenn nur $[A]$ variiert.

Aus (1) und (2) folgt nach Regel der Vorlesung die Existenz einer Konstanten ϵ (**Extinktionskoeffizient**), welche nicht von d und $[A]$ abhängt, sondern nur vom Färbemittel und der Wellenlänge des Lichts, so dass im Bereich $0 \leq [A] \leq c_{\max}$ gilt:

$$E = \epsilon \cdot [A] \cdot d \quad (\text{Gesetz von Lambert-Beer})$$

Da d und ϵ bekannte methodenspezifische Konstanten sind, und E mittels des Photometers bestimmt wird, kann man hieraus die Konzentration $[A]$ berechnen.

Bemerkung: Rechnet man durchgängig mit \log statt mit \ln , so wird ϵ durch $\epsilon / \ln 10$ („dekadischer Extinktionskoeffizient“) ersetzt, denn es gilt $\log x = \ln x / \ln 10$. Man spricht dann von „dekadischer Extinktion $E = -\log \tau = |\log \tau|$ “.

Grundlagen der Mathematik für Biologen

- Blatt 11 -

Abgabe: Montag, den 20.01.2013, vor der Vorlesung, spätestens 14:05 Uhr

Lektüreaufgabe: Skript Kap. 5.5.2 und 5.9, Anhang A Gebrauchsanleitung für logarithmisches Papier

Themen: Arrheniusgleichung, Aktivierungsenergie E_a , Photometrie, graphischer Test auf allgemeine Potenzfunktion

1. Für die Geschwindigkeitskonstante k einer chemischen Reaktion 2. Ordnung seien folgende Daten bekannt:

T[K]	300	350	400	450
k [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	1,2·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴

- a) Überprüfen Sie durch einen geeigneten graphischen Test, ob eine Arrheniusgleichung erfüllt ist. (2)
- b) Wenn ja, bestimmen Sie aus dem ersten und letzten Wertepaar näherungsweise die Aktivierungsenergie E_a [kJ·mol⁻¹] (keine Nachkommastelle) dieser Reaktion. (2)

2. a) Im Innern der Zelle finde ein natürlicher Abbauprozess $A \rightarrow \text{Produkte}$ statt, dessen Geschwindigkeitskonstante k einer Arrheniusgleichung

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

genügt ($R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie betrage $E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich k , wenn der Prozess nicht bei normaler Körpertemperatur $T = 370 \text{ K}$ abläuft ($= 37^\circ\text{C}$), sondern bei hohem Fieber $T = 375 \text{ K}$ ($= 42^\circ\text{C}$)? Hinweis: Berechnen Sie zunächst das Größenverhältnis $\frac{k_{\text{neu}}}{k_{\text{alt}}}$. (4)

- b) Um wie viel Prozent (1 Nachkommastelle) erhöht oder erniedrigt sich dann die Halbwertszeit? (2)

3. Von Nitrat (= A) in Trinkwasser wurden anhand sieben spezifisch eingefärbter Proben im Photometer mit Küvettenbreite $d = 1 \text{ cm}$ folgende Daten ermittelt:

[A] [mg·l ⁻¹]	0	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
τ	1	0,930	0,860	0,750	0,560	0,470	0,380

- a) Entscheiden Sie mittels halblogarithmischem Papier, bis zu welcher Konzentrationshöhe $[A]_{\text{max}}$ die Punkte ($[A] | \ln\tau$) auf einer fallenden Gerade $\ln\tau = -C \cdot [A]$ liegen. (1)
- b) Berechnen Sie für den Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\text{max}}$ zunächst die $\ln\tau$ -Werte (4 Nachkommastellen) und dann die Steigung $-C$ und den Extinktionskoeffizienten ϵ (mit Einheit, 4 Nachkommastellen). (3)
- c) Bei zwei Proben unbekannter Konzentration wurde $\tau = 0,995$ bzw. $\tau = 0,610$ gemessen. Wie hoch war jeweils die Konzentration $[A]$ (3 Nachkommastellen)? (1)

4. Nach dem Physiologen Max Rubner (1893) besteht für Lebewesen der gleichen, Art aber unterschiedlicher Größe, zwischen dem Stoffwechsel S (O_2 -Aufnahme, CO_2 -Abgabe, Kalorienbedarf pro Zeiteinheit) und dem Körpergewicht m [kg] sehr häufig ein artenspezifisches Potenzgesetz

$$S = a \cdot m^b.$$

Für Hunde wurden von Rubner folgende Daten publiziert:

m [kg]	3,0	6,5	9,6	18,2	24,0	31,2
S [cal·h ⁻¹]	11,2	17,9	26,0	34,0	40,8	47,4

- a) Entscheiden Sie durch geeigneten graphischen Test, ob die Rubnersche Regel für Hunde gilt. (1)
- b) Wenn ja, berechnen Sie die Konstanten a und b in obiger Formel (2 Nachkommastellen) näherungsweise mittels des ersten und letzten Wertepaares in der Tabelle. (2)

Bedingungen für den Erwerb des Übungsscheines:

- Auf mindestens 11 Übungsblätter jeweils mindestens 6 Punkte erhalten, sowie insgesamt mindestens 100 Punkte. Es sind 13 Übungsblätter mit jeweils mindestens 15 Punkten geplant, insgesamt mindestens 200 Punkte.
- Bestehen einer Klausur.

Klausurtermine:

1. Termin: Do, 21.02.2013, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A + B
2. Termin: Do, 11.04.2014, 10:15 – 12:00, Hans-Meerwein-Str., Hörsaalgebäude Chemie, HS A

Arrheniusgleichung:

Ist y eine monoton wachsende Funktion der Temperatur T , so gilt oft (nicht immer, testen!): Hat man eine verbundene Messreihe mit Wertepaaren $(T_1|y_1), \dots, (T_n|y_n)$, so liegen die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ auf einer Geraden mit negativer Steigung $-b$ (SI-Einheit von $b = \text{Kelvin}$). In diesem Fall gilt die Formel

$$y = y_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (\text{Arrhenius, 1882})$$

Die Aktivierungsenergie E_a chemischer Prozesse:

Die Geschwindigkeitskonstante k chemischer Prozesse wächst mit der Temperatur T häufig (nicht immer, testen!) gemäß einer Arrheniusgleichung $k = k_0 \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{1}{T}\right)$. In diesem Fall gilt der Zusammenhang:

$$\text{Aktivierungsenergie } E_a = b \cdot R,$$

wobei $R \approx 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ die universelle Gaskonstante ist.

Berechnung von $-b$ entweder bestmöglich mit linearer Regression (3-Schritt-Verfahren) als Steigung der Geraden durch die Punkte $\left(\frac{1}{T_i} \mid \ln y_i\right)$ oder, größer, aus zwei Wertepaaren einer verbundenen Messreihe für T und k , meist dem ersten und letzten:

$$-b = \frac{\ln k_n - \ln k_1}{T_n^{-1} - T_1^{-1}}$$

Photometrie:

Die Intensität I monochromen Lichts sinkt beim Durchgang durch ein homogenes Medium der Schichtdicke d gemäß einem natürlichen Abbaugesetz $I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d)$ (Absorptionskonstante μ abhängig von Medium und Wellenlänge). Mit den Bezeichnungen **Transmission** $\tau = \frac{I}{I_0}$ ($0 \leq \tau \leq 1$) und **Extinktion** $E = -\ln \tau = |\ln \tau|$ folgt:

$\tau = \exp(-\mu \cdot d)$ und $E = \mu \cdot d$, d.h. immer gilt:

- (1) E ist proportional zu d , wenn nur d variiert.

Nun werde die Wellenlänge des Lichts und d konstant gehalten, aber das Medium wie folgt variiert: Man nehme n Proben eines gelösten Stoffes A , spezifisch eingefärbt, mit unterschiedlichen Konzentrationen $[A]_i$, fülle sie in Küvetten gleichen Durchmessers d und messe im Photometer jeweils die Transmission τ_i nach Durchtritt des Lichts durch die Küvette ($i = 1, \dots, n$). Klar ist: Je größer $[A]$, umso dunkler die Lösung, umso kleiner τ .

Frage: Sinkt τ als Funktion von $[A]$ nach einem natürlichen Abbaugesetz? Dies wird graphisch geprüft wie folgt: Liegen die Punkte $(c_i \mid \ln \tau_i) = (c_i \mid -E)$ auf einer fallenden Geraden? Indem man zunächst das Gerät so justiert, dass bei $[A] = 0$ (= reines Lösungsmittel) $\tau = 1$ eingestellt wird, müsste diese Gerade (Eichgerade) dann durch den Ursprung verlaufen, weil ja dann $(0 \mid \ln \tau_0) = (0 \mid \ln 1) = (0 \mid 0)$ ist.

Wenn wenigstens in einem gewissen Bereich $0 \leq [A] \leq [A]_{\max}$ dieser Test positiv ausfällt, so hat man dort eine photometrische Messmethode für $[A]$ gefunden. Denn in diesem Bereich gilt außer (1) auch

- (2) E ist proportional zu $[A]$, wenn nur $[A]$ variiert.

Aus (1) und (2) folgt nach Regel der Vorlesung die Existenz einer Konstanten ϵ (**Extinktionskoeffizient**), welche nicht von d und $[A]$ abhängt, sondern nur vom Färbemittel und der Wellenlänge des Lichts, so dass im Bereich $0 \leq [A] \leq c_{\max}$ gilt:

$$E = \epsilon \cdot [A] \cdot d \quad (\text{Gesetz von Lambert-Beer})$$

Da d und ϵ bekannte methodenspezifische Konstanten sind, und E mittels des Photometers bestimmt wird, kann man hieraus die Konzentration $[A]$ berechnen.

Bemerkung: Rechnet man durchgängig mit \log statt mit \ln , so wird ϵ durch $\epsilon / \ln 10$ („dekadischer Extinktionskoeffizient“) ersetzt, denn es gilt $\log x = \ln x / \ln 10$. Man spricht dann von „dekadischer Extinktion $E = -\log \tau = |\log \tau|$ “.