



# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 18

18. 11. 2003

### Lösung zu Aufgabe 18.1

a) Definition der Ionenstärke für eine Verbindung  $M_a^{z_+} X_b^{z_-}$ :

$$I = \frac{1}{2} (a z_+^2 + b z_-^2) \frac{m}{m^\circ} \quad (1)$$

Dabei ist  $m$  die Molalität und  $m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ .

Für die Ionenstärke der Lösung gilt:

$$I = I(\text{KCl}) + I(\text{CuSO}_4) \quad (2)$$

Für KCl ist  $|z_+| = |z_-| = 1$  und  $a = b = 1$ . Damit folgt aus (1):

$$I(\text{KCl}) = \frac{1}{2} (1^2 + 1^2) \frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} = \frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} \quad (3)$$

Für  $\text{CuSO}_4$  ist  $|z_+| = |z_-| = 2$  und  $a = b = 1$ .

$$I(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} (2^2 + 2^2) \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} = 4 \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} \quad (4)$$

Setzt man (3) und (4) in (2) ein, so erhält man mit  $m_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ mol/kg}$  und  $m_{\text{CuSO}_4} = 0,2 \text{ mol/kg}$  die Ionenstärke  $I$  der Lösung:

$$I = 0,1 + 4 \cdot 0,2 = \underline{0,9}$$

b) In Aufgabenteil a) Gleichung (3) und (4) wurden die Ionenstärken  $I(\text{KCl})$  und  $I(\text{CuSO}_4)$  berechnet. Setzt man (3) = (4), so erhält man als Bedingung für die Molalitäten:

$$I(\text{KCl}) = I(\text{CuSO}_4) \quad (5)$$

$$\frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} = 4 \cdot \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} \quad (6)$$

$$4 \cdot m_{\text{CuSO}_4} = m_{\text{KCl}} \quad (7)$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{KCl}}}{4} \quad (8)$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{1,0 \text{ mol/kg}}{4} = \underline{0,25 \text{ mol/kg}}$$

c) Debye-Hückel-Grenzgesetz:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (9)$$

Für NaCl ist  $|z_+ z_-| = 1$ . Die Ergebnisse, welche man damit aus Gleichung (9) erhält, sind nachfolgend in tabellarischer Form dargestellt:

$\frac{m}{m^\circ}$	$\sqrt{I}$	$\gamma_{\pm}(\text{ber.})$	$\gamma_{\pm}(\text{exp.})$	$\log \gamma_{\pm}(\text{exp.})$
0,001	0,032	0,964	0,9649	-0,0155
0,002	0,045	0,949	0,9519	-0,0214
0,005	0,071	0,920	0,9275	-0,0327
0,010	0,100	0,889	0,9024	-0,0446
0,020	0,141	0,847	0,8712	-0,0599

Trägt man  $\log \gamma_{\pm}$  gegen  $\sqrt{I}$  auf, so sieht man, daß die berechnete und die experimentelle Kurve für ein kleines  $I$  gut übereinstimmen.

### Lösung zu Aufgabe 18.2

a) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k$$

→  $k$  hat die Dimension Konzentration/Zeit, also  $\text{M s}^{-1}$ , wobei  $\text{M} = \text{mol/l}$ .

b) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

→  $k$  hat die Dimension (Konzentration/Zeit)/Konzentration, also  $\text{s}^{-1}$ .

c) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^2$$

→  $k$  hat die Dimension (Konzentration/Zeit)/Konzentration<sup>2</sup>, also  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

d) Linearer Konzentrationsverlauf würde irgendwann zu negativen Konzentrationen führen → meist ändert sich im Verlauf der Reaktion z.B. von null nach eins

e) Es gilt

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

Dabei ist  $c_0 = c(t=0)$ . Für die Halbwertszeit gilt  $c(t_H) = c_0/2$  und damit

$$\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{c_0} = k \cdot t_H$$

$$\rightarrow t_H = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Halbiert man  $c_0$ , so verdoppelt sich  $t_H$ .

### Lösung zu Aufgabe 18.3

a)

### Lösung zu Aufgabe 18.4

a)

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k \cdot N(t) = -\frac{1}{\tau} \cdot N(t)$$

b)

$$\begin{aligned}\frac{dN}{N} &= -\frac{1}{\tau} dt \\ \int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{N} &= -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt \\ \ln \frac{N(t)}{N_0} &= -\frac{1}{\tau} \cdot t \\ N(t) &= N_0 e^{-t/\tau}\end{aligned}$$

c) Umrechnung Halbwertszeit → natürliche Lebensdauer:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-t_{1/2}/\tau} \Rightarrow \tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$$

Für  $t = 15,5$  a (von April 1986 bis November 2001) gilt:

- im Fall von  $^{137}\text{Cs}$ :  $N/N_0 = \exp(-15,5/43,57) = 70,06 \%$
- im Fall von  $^{90}\text{Sr}$ :  $N/N_0 = \exp(-15,5/40,54) = 68,23 \%$

d) Aktivität zum Zeitpunkt  $t = 0$ :

$$\begin{aligned}\left. \frac{dN}{dt} \right|_{t=0} &= N_0 \cdot \left( -\frac{1}{\tau} \right) \cdot e^{-t/\tau} \Big|_{t=0} \\ &= -\frac{N_0}{\tau}\end{aligned}$$

Auflösen dieser Gleichung nach  $N_0$  (da die Aktivität und  $\tau$  bekannt sind) liefert

- im Fall von  $^{137}\text{Cs}$ :  $N_0 = 1000 \text{ s}^{-1} \cdot 43,57 \cdot 3,1536 \cdot 10^7 \text{ s} = 1,374 \cdot 10^{12}$  entsprechend  $N_0/N_L = 2,28 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$  oder **0,312 ng**;
- im Fall von  $^{90}\text{Sr}$ :  $N_0 = 1000 \text{ s}^{-1} \cdot 40,54 \cdot 3,1536 \cdot 10^7 \text{ s} = 1,279 \cdot 10^{12}$  entsprechend  $N_0/N_L = 2,12 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$  oder **0,190 ng**.

### Lösung zu Aufgabe 18.5

Trägt man  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen  $t$  auf, so erhält man hier eine Gerade  $\rightarrow$  Reaktion 1. Ordnung.

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Die Steigung (hier:  $-3,78 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) ist gleich  $-k$ .