

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

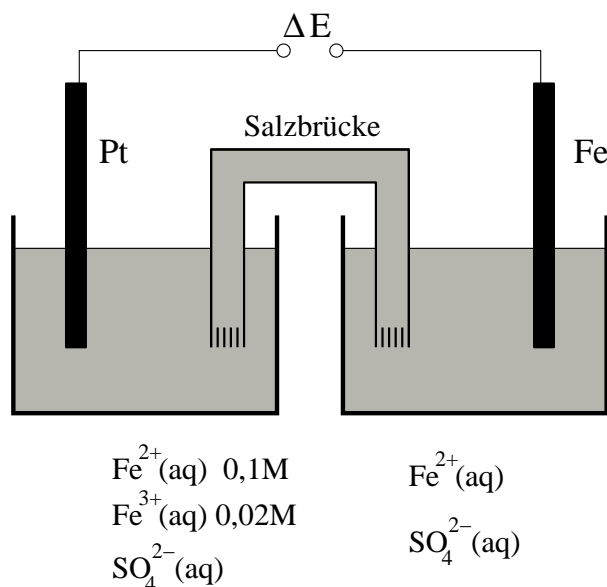
Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 18

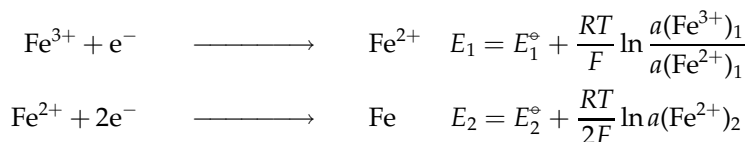
25. 11. 2005

Lösung zu Aufgabe 18.1

a)



b)



c)

$$\Delta E = E_2^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Fe}^{2+})_2 - E_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})_1}{a(\text{Fe}^{2+})_1}$$

Setzen wir nun alle gegebenen Zahlenwerte ein, so erhalten wir die unbekannte Konzentration $a(\text{Fe}^{2+})_2$. Achtung: Da die Konzentration von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,01M ist, ist die des Fe^{3+} -Ions doppelt so groß! Setzen wir nun (ideale Lösung) Aktivität gleich Konzentration, so erhalten wir

$$\underline{\underline{c(\text{Fe}^{2+})_2 = 4,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}}$$

d) Achtung, Elektrodenpotentiale sind intensive Größen! Zum Bilanzieren muß man über die extensive Größe ΔG gehen:

$$\Delta G_1^\circ = -74,39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2^\circ = +78,92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_3^\circ = +4,54 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow E_3^\circ = -\frac{\Delta G_3^\circ}{3F} = -0,016 \text{ V}$$

e) In nichtidealen Lösungen tritt ein Zusatzterm $RT/zF \ln \gamma_{\pm}$ in der Nernst-Gleichung auf, der von der Ionenstärke der Lösung abhängt. Gleiche Ionenstärke in beiden Elektroden: Fehlerkompensation!

Lösung zu Aufgabe 18.2

a) (i) Geschwindigkeitsgleichung:

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

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

(ii) Geschwindigkeitsgleichung:

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

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

(iii) Geschwindigkeitsgleichung:

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

→ k hat die Dimension (Konzentration/Zeit)/Konzentration², also $M^{-1} s^{-1}$.

b) Eine Elementarreaktion hat keine weiteren Zwischenschritte mehr, sondern läuft auf der molekularen Ebene so ab, wie es die Reaktionsgleichung angibt. $A + B \rightarrow C$ bedeutet also nicht nur allgemein, daß 1 mol A und 1 mol B zu 1 mol C reagieren, sondern auch, daß 1 Molekül A und 1 Molekül B zusammenstoßen, um ein Molekül C zu bilden, und daß man mit dieser Kenntnis das Geschwindigkeitsgesetz sofort hinschreiben kann.

Lösung zu Aufgabe 18.3

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 $t = 19,5$ a (von April 1986 bis November 2005) gilt:

- im Fall von ^{137}Cs : $N/N_0 = \exp(-19,5/43,57) = 63,9\%$
- im Fall von ^{90}Sr : $N/N_0 = \exp(-19,5/40,54) = 61,8\%$.

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 τ bekannt sind) liefert

- im Fall von ^{137}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 $0,312 \text{ ng}$;
- im Fall von ^{90}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 $0,190 \text{ ng}$.