

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 18

16. 11. 2004

### Lösung zu Aufgabe 18.1

a)

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

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

b) Umrechnung Halbwertszeit  $\rightarrow$  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  $t = 18,58$  a (von April 1986 bis November 2004) gilt:

- im Fall von  $^{137}\text{Cs}$ :  $N/N_0 = \exp(-18,58/43,57) = 65,28\%$
- im Fall von  $^{90}\text{Sr}$ :  $N/N_0 = \exp(-18,58/40,54) = 63,23\%$ .

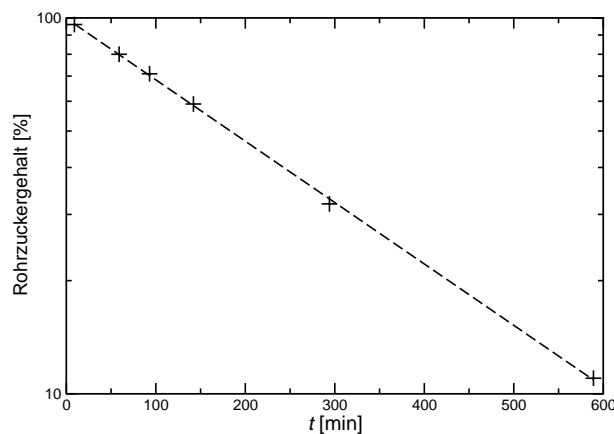
c) Aktivität zum Zeitpunkt  $t = 0$ :

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

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  $0,312 \text{ ng}$ ;
- 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  $0,190 \text{ ng}$ .

## Lösung zu Aufgabe 18.2



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:  $-3,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) ist gleich  $-k$ .

## Lösung zu Aufgabe 18.3

- a) Geschwindigkeitsgesetz – man beachte, daß wegen der gleichen Startkonzentration  $[A] = [B]$  für alle Zeiten gilt!:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A][B] = k_2[A]^2 = \frac{-d[A]}{dt}$$

Separation der Variablen und Integration:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_2 dt$$

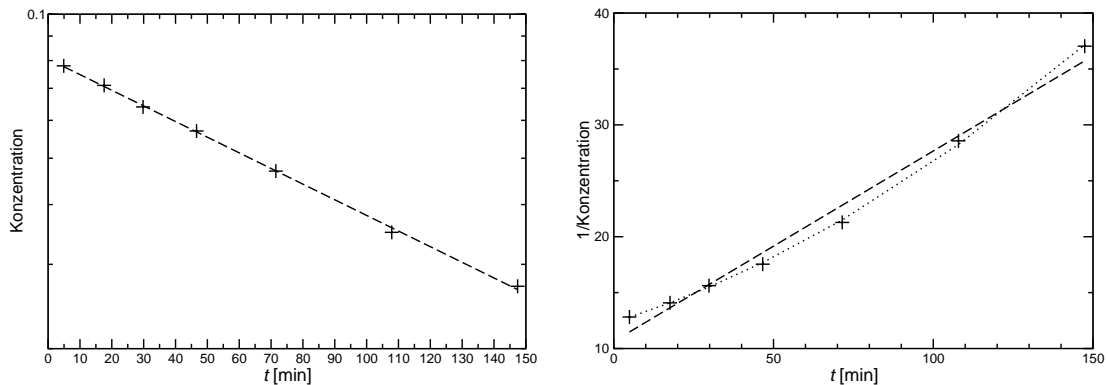
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$$

Wann gilt  $[A] = 0,5[A]_0$ ? Da  $[A]_0$  nicht angegeben wurde, kann man nur einen allgemeinen Zusammenhang angeben:

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \quad \rightarrow \quad t = \frac{1}{k_2[A]_0}$$

Bei einer Anfangskonzentration von 1 mol/l wäre dies 2,5 min, bei 2 mol/l (steckte in der alten Musterlösung drin) entsprechend 1,25 min.

- b) Wichtigste Frage: Ist die Reaktion 1. oder 2. Ordnung? Diese lässt sich dadurch beantworten, daß man einmal den Logarithmus der Konzentration und einmal den Kehrwert der Konzentration gegen die Zeit aufträgt. Dies ist nachfolgend zu sehen:



Man erkennt, daß im linken Bild (logarithmische y-Achse) eine Gerade herauskommt, im rechten Bild aber nicht (die gestrichelte Kurve, eine Gerade, gibt die Meßpunkte schlechter wieder als die gepunktete Kurve, die durch einen quadratischen Anteil „krumm“ ist). Die Reaktion ist also 1. Ordnung.

Geradensteigung  $m = -k = -7,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

#### Lösung zu Aufgabe 18.4

- a) Allgemein gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit drei Reaktanden A, B und C und deren zugehörige Reaktionsordnungen  $a$ ,  $b$  und  $c$ :

$$R = k \cdot \left( [A]_0 + \frac{\nu_A}{V} \xi \right)^a \cdot \left( [B]_0 + \frac{\nu_B}{V} \xi \right)^b \cdot \left( [C]_0 + \frac{\nu_C}{V} \xi \right)^c$$

(Herleitung: Es gilt  $dn_i = \nu_i d\xi$  mit  $n$  = Stoffmenge,  $\nu$  = stöchiometrischem Faktor und  $\xi$  = Reaktionslaufzahl, ferner  $c_i = \frac{n_i}{V}$ .) Am Anfang der Reaktion, d.h. wenn  $\xi$  klein ist, gilt in guter Näherung:

$$R_0 \approx k [A]_0^a \cdot [B]_0^b \cdot [C]_0^c$$

Vergleicht man Messungen, bei denen bis auf eine Anfangskonzentration alle anderen konstant gehalten werden, so läßt sich daraus die Reaktionsordnung bezüglich der entsprechenden Komponente bestimmen.

Im vorliegenden Fall: Aus dem Vergleich der Zahlen I mit II ergibt sich, daß  $R_0$  unabhängig von  $[\text{Br}_2]_0$  ist, d.h. die Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich Brom.

Vergleich I mit III sowie IV mit V liefert:  $R_0$  geht linear mit  $[\text{H}^+]_0$ , d.h. die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich  $\text{H}^+$ .

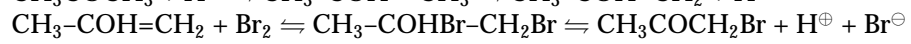
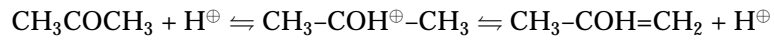
Für die Reaktionsordnung bezüglich Aceton benötigen wir eine explizite Rechnung:

$$\begin{aligned} R_0 &= k \cdot [\text{Aceton}]^n \cdot [\text{H}^+] \\ \frac{R_0^{(IV)}}{R_0^{(III)}} &= \left( \frac{[\text{Aceton}]_0^{(IV)}}{[\text{Aceton}]_0^{(III)}} \right)^n \cdot \frac{[\text{H}^+]_0^{(IV)}}{[\text{H}^+]_0^{(III)}} \\ \ln \frac{R_0^{(IV)} [\text{H}^+]_0^{(III)}}{R_0^{(III)} [\text{H}^+]_0^{(IV)}} &= n \cdot \ln \frac{[\text{Aceton}]_0^{(IV)}}{[\text{Aceton}]_0^{(III)}} \\ \Rightarrow \ln \frac{30,4 \cdot 0,1}{11,4 \cdot 0,2} &= n \cdot \ln \frac{0,4}{0,3} \\ n &= 1 \end{aligned}$$

Die Reaktion ist erster Ordnung in Aceton und damit insgesamt zweiter Ordnung.

- b) Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt müssen nach a) Aceton und  $\text{H}^+$  beteiligt sein. Dabei handelt es sich um die Enolisierung von Aceton, die der Addition von Brom und anschließenden Eliminierung von HBr vorausgeht.

Ergänzttes Reaktionsschema:



c)

$$k = \frac{R_0}{[\text{Aceton}]_0 \cdot [\text{H}^+]_0}$$

Einsetzen z.B. der Zahlenwerte von I liefert:

$$\begin{aligned} \underline{k} &= \frac{5,7 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}}{0,3 \text{ M} \cdot 0,05 \text{ M}} \\ &= \underline{\underline{3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}} \end{aligned}$$