

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 13

22. 10. 2002

Lösung zu Aufgabe 13.1

Nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren gilt:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Wenn ΔH sich mit der Temperatur nicht ändert, kann man es vor das Integral ziehen:

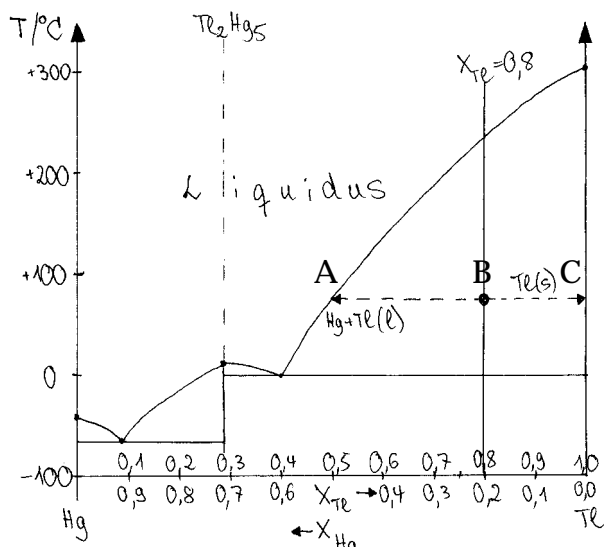
$$\begin{aligned} \int_{K_1}^{K_2} d \ln K &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \\ \rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \rightarrow \Delta H &= R \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \end{aligned}$$

Einsetzen von $T_1 = 298 \text{ K}$ und $T_2 = 308 \text{ K}$ ergibt

- a) bei einer Verdopplung von K : $K_2/K_1 = 2$; damit $\Delta H = +52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$,
b) bei einer Halbierung von K : $K_2/K_1 = 0,5$; damit $\Delta H = -52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung zu Aufgabe 13.2

a)



- b) Im Liquidusgebiet kriegt man gar kein reines Thallium raus. Zur Auftrennung muß man ins Zweiphasengebiet gehen, dort erhält man den Anteil von reinem Tl nach dem Hebelgesetz: Man zeichne bei gegebener Temperatur von der $X_{\text{Tl}} = 0,8$ -Linie aus (z.B. von Punkt B aus) horizontale Linien nach links bis zur Liquiduslinie (Punkt A) und nach rechts bis an den Rand des Phasendiagramms (Punkt C). Nach dem Hebelgesetz gilt dann:

$$\overline{AB} \cdot n_A = \overline{BC} \cdot n_C$$

bzw.

$$\frac{n_A}{n_C} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}}.$$

Dabei sind n_A und n_C jeweils die Stoffmengen von A (Liquidus) und C (reinem Tl) für das Gesamtsystem mit dem Molenbruch $X_{\text{Tl}} = X_B$ und der Gesamtstoffmenge $n_A + n_C$. Der Anteil von reinem Tl am Gesamtsystem ist

$$X_C = \frac{n_C}{n_A + n_C} = \frac{1}{\frac{n_A}{n_C} + 1} = \frac{1}{\frac{\overline{BC}}{\overline{AB}} + 1} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC} + \overline{AB}}.$$

Mit sinkender Temperatur wird \overline{AB} immer größer, während \overline{BC} gleich bleibt. Daher nimmt X_C mit sinkender Temperatur zu und ist maximal bei der Schmelztemperatur des Eutektikums zwischen Tl_2Hg_5 und Tl, also bei $0,6^\circ \text{C}$. Dort beträgt er, wie man leicht ablesen kann, $2/3$ oder $0,66666$.

Um nun die Gesamtmenge Tl zu berechnen, die wir aus 10 kg Legierung mit $X_{\text{Tl}} = 0,8$ herauskriegen, müssen wir zunächst berechnen, wieviel mol den 10 kg insgesamt entsprechen. Dies geht z.B., indem man die mittlere Molmasse der Legierung berechnet:

$$\begin{aligned}\bar{M} &= X_{\text{Tl}}M_{\text{Tl}} + X_{\text{Hg}}M_{\text{Hg}} \\ &= 0,8 \cdot 204,38 \text{ g/mol} + 0,2 \cdot 200,59 \text{ g/mol} \\ &= 203,622 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Wir haben also insgesamt $n = m/\bar{M} = 10.000 \text{ g}/203,622 \text{ g/mol} = 49,11 \text{ mol}$ vorliegen. $2/3$ davon, also 32,74 mol oder 6,69 kg lassen sich als reines Tl gewinnen.

Lösung zu Aufgabe 13.3

- a) Spezifische Leitfähigkeit: $\kappa = 1/\varrho$

Widerstand: $R = \varrho \cdot l/A \rightarrow \varrho = R \cdot A/l$

$$\rightarrow \underline{\underline{\kappa}} = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{2,75 \text{ cm}}{351 \Omega \cdot 2,2^2 \text{ cm}^2} = \underline{\underline{0,00162 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}}$$

- b)

$$U = U_+ + U_- = 15,53 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\Lambda = F \cdot U = \frac{\kappa}{c}$$

$$\begin{aligned}\underline{\underline{c}} &= \frac{\kappa}{F \cdot U} \\ &= \frac{0,00162 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}{96484,55 \text{ C mol}^{-1} \cdot 15,53 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}} \\ &= \underline{\underline{0,0108 \text{ mol/l}}}\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 13.4

- a) Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung: Äquivalentleitfähigkeiten dürfen addiert werden.

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{AgCl}} &= \Lambda_{\text{tot}} - \Lambda_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 1,12 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \approx \Lambda_{\text{Ag}^+}^{\infty} + \Lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty}$$

weil die elektrochemische Wertigkeit $\nu_+ z_+ = \nu_- z_- = 1$ ist.

$$\begin{aligned}c_{\text{AgCl}} &= \frac{\kappa}{\Lambda^{\infty}} \\ &= \frac{1,12 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}{(61,9 + 76,3) \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}} \\ &= 8,104 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} = 1,16 \text{ mg/l}\end{aligned}$$

- b) Löslichkeitsprodukt von AgCl in Wasser bei 25° C:

$$K_L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 6,5675 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

- c) Ionenstärke wird näherungsweise durch KNO_3 bestimmt:

$$I \approx \frac{1}{2} (c_{\text{K}^+} + c_{\text{NO}_3^-}) = 1 \text{ mol/l}$$

Mittlerer Aktivitätskoeffizient nach Debye-Hückel ist dann

$$f_{\pm} = 10^{-0,509 \cdot \sqrt{I}} = 0,3097$$

- d) Da die Aktivität eines Salzes nur von T und p , nicht aber von c abhängt, muß, sobald der Aktivitätskoeffizient wegen der größeren Ionenstärke abnimmt, die Sättigungskonzentration zunehmen (sog. *Einsalzeffekt*). Daher ist

$$c'_{\text{AgCl}} = \frac{c_{\text{AgCl}}}{f_{\pm}} = 2,616 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 3,75 \text{ mg/l}$$