Prof. Dr. M. Olzmann
Johannes Kiecherer, Isabelle Weber
*Institut für Physikalische Chemie*

# Einführung in die Physikalische Chemie, Mathematische Methoden (B) SS 14

## Blatt 5

### Aufgabe 18

Wie viel $N_2$ löst sich in Wasser bei 298 K? Das hängt sicher vom Druck des Stickstoffs über der Wasseroberfläche ab. William Henry fand um 1800, dass der Molenbruch $x$ eines (schwerlöslichen) Gases in der Lösung proportional zum Druck des Gases über der Lösung ist, d.h. $x = K' \cdot P$.

Bestimmen Sie die Konstante $K'$ für Stickstoff mittels linearer Regression aus folgender Messreihe:

| $P$ / bar | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^3 \cdot x$ | 1,09 | 2,06 | 2,42 | 2,68 | 3,36 | 4,15 |

Diskutieren Sie die Genauigkeit von $K'$. Was passiert für $P = 0$ ?

In Handbüchern findet man meist die reziproken Werte $K = \frac{1}{K'}$ tabelliert. Was lässt sich aus der Genauigkeit von $K'$ über die Genauigkeit von $K$ aussagen (absolut, relativ)?

### Aufgabe 19

Gleichgewichtskonstanten $K$ chemischer Reaktionen hängen von der Temperatur ab.

Diese Abhängigkeit lässt sich oft in der Form $K = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$ ausdrücken. Durch die Transformation nach $\ln(K) = \ln(A) - \frac{B}{T}$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(K)$ und $\frac{1}{T}$ hergestellt.

Berechnen Sie ausgehend von dieser Umformung die Parameter *A* und *B* für folgende Messreihe durch lineare Regression:

| *T* / K | 300 | 400 | 600 | 1000 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|
| *K* / mol $l^{-1}$ | 0,132 | 0,182 | 0,285 | 0,436 | 0,551 |

Berechnen Sie auch die Standardabweichung für *A* und *B*.

**Aufgabe 20**

In der Vorlesung wurde für den Korrelationskoeffizienten folgender Ausdruck angegeben:

$$r = \frac{NS_{xy} - S_x S_y}{\left\{(NS_{xx} - S_x S_x) \cdot (NS_{yy} - S_y S_y)\right\}^{1/2}}$$

a) Zeigen Sie, dass dieser Ausdruck identisch ist mit

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \langle x \rangle\right) \cdot \left(y_i - \langle y \rangle\right)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \langle x \rangle\right)^2\right] \cdot \left[\sum_{i=1}^{N} \left(y_i - \langle y \rangle\right)^2\right]\right\}^{1/2}}$$

b) Liegen die Messwerte exakt auf einer Geraden, gilt offenbar $y(x) = a + bx$, woraus folgt:

$$\langle y \rangle = a + b\langle x \rangle \quad \text{und} \quad y_i - \langle y \rangle = b\left(x_i - \langle x \rangle\right).$$

Zeigen Sie dies. Was folgt daraus für r ($b < 0$ bzw. $b > 0$) ?

c) Warum wird bei vollständig unkorrelierten Wertepaaren $(x_i, y_i)$ $r = 0$?