ΛΥΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙΙ (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ)

10^{ης} Ιουλίου 2020

1. α) Να δοθούν οι ορισμοί και οι μονάδες μετρήσεως των μεγεθών: αγωγιμότης, ειδική αγωγιμότης, μοριακή αγωγιμότης.

β) Η αγωγιμότης L διαλύματος προπιονικού οξέος συγκεντρώσεως 0.02 M μετρήθηκε ίση με 184.88 μS στους 25 °C, με αγωγιμομετρικό στοιχείο σταθεράς l/A= 105 m^{-1}. Να υπολογισθεί ο βαθμός ιοντισμού και η σταθερά pKa του προπιονικού οξέος.

(Δίδονται: $\lambda^0_{H^+} = 349.8\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$, $\lambda^0_{CH_3CH_2COO^-} = 35.8\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$)

Λύσις

α) Θεωρία

β) $$\Lambda = \frac{\kappa}{C} = \frac{L\, l/A}{C} = \frac{184.88\times10^{-6}\ \mathrm{S\cdot 105\ m^{-1}}}{0.02\,\dfrac{\mathrm{mol}}{10^{-3}\mathrm{m}^3}} = 9.706\times10^{-4}\,\mathrm{S\ m^2 mol^{-1}}$$

$$a = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \frac{9.706\times10^{-4}}{(349.8+35.8)\times10^{-4}} = 2.517\times10^{-2}$$

$$K_a = \frac{a^2C}{1-a} = 1.3\times10^{-5} \Rightarrow \mathrm{p}K_a = -\log\left(1.3\times10^{-5}\right) = 4.886$$

2. Ηλεκτρολύεται διάλυμα αποτελούμενο από 5 mL KBr 0.1 M + 5 mL KI 0.1 M + 40 mL H_2SO_4 0.1 M με ηλεκτρόδια Pt σε θερμοκρασία 25 °C. Η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού αυξάνεται από 0 έως 2000 mV.

(α) Ποια θα είναι τα προϊόντα στην άνοδο, με ποιά σειρά θα εκλυθούν και σε ποιες τιμές διαφοράς δυναμικού;

($E^*_{O_2/OH^-} = 0.403\,\mathrm{V}$, $E^*_{H^+/H_2} = 0.0\,\mathrm{V}$, $E^*_{Br_2/Br^-} = 1.0659\ \mathrm{V}$, $E^*_{I_2/I^-} = 0.5355\ \mathrm{V}$, $E^*_{K/K^+} = -2.925\ \mathrm{V}$
$\eta_{O_2/Pt} = 0.72\,\mathrm{V}$, $\eta_{Br_2/Pt} = 0.08\,\mathrm{V}$, $\eta_{I_2/Pt} = 0.10\,\mathrm{V}$, $\eta_{H_2/Pt} = 0.00\,\mathrm{V}$,
R = 8.31451 J mol^{-1} K^{-1} και F = 96 485.3 C mol^{-1})

Λύσις

Οι συγκεντρώσεις θα είναι:

$$\left[\mathrm{Br}^-\right] = \frac{5\ \mathrm{mL}}{50\ \mathrm{mL}}0.1\ \mathrm{M} = 0.01\ \mathrm{M}, \qquad \left[\mathrm{I}^-\right] = \frac{5\ \mathrm{mL}}{50\ \mathrm{mL}}0.1\ \mathrm{M} = 0.01\ \mathrm{M}$$

$$\left[\mathrm{H}^+\right] = 2\times\frac{40\ \mathrm{mL}}{50\ \mathrm{mL}}0.1\ \mathrm{M} = 0.16\ \mathrm{M} \Rightarrow \left[\mathrm{OH}^-\right] = \frac{10^{-14}}{0.16} = 6.25\times10^{-14}\ \mathrm{M}$$

Στα ηλεκτρόδια έχουμε τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις αναγωγής:

Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ε.Κ.Π.Α.

Κάθοδος: (–) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$$E_- = E^*_{H_2/H^+} - \frac{0.059}{2}\log\left[H^+\right]^{-2} = 0.0 - 0.059\log\left(\frac{1}{0.16}\right) = -0.0469 \text{ V}$$

(Προφανώς δεν θα εναποτεθεί κάλιο λόγω της τεράστιας διαφοράς με το υδρογόνο στα κανονικά δυναμικά αναγωγής)

(+) $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$$E_+^{(I_2)} = E^*_{I_2/I^-} - \frac{0.059}{2}\log\left[I^-\right]^2 + \eta_{I_2/Pt} = 0.5355 - 0.059\log(0.01) + 0.10 = 0.754 \text{ V}$$

$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$

$$E_+^{(Br_2)} = E^*_{Br_2/Br^-} - \frac{0.059}{2}\log\left[Br^-\right]^2 + \eta_{Br_2/Pt} = 1.0659 - 0.059\log(0.01) + 0.08 = 1.264 \text{ V}$$

$H_2O + 1/2\ O2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

$$E_+^{(O_2)} = E^*_{O_2/OH^-} - \frac{0.059}{2}\log\left[OH^-\right]^2 + \eta_{O_2/Pt} = 0.403 - 0.059\log\left(6.25\times10^{-14}\right) + 0.72 = 1.902 \text{ V}$$

Συνεπώς η σειρά θα είναι: $(1^o)\ I_2 \rightarrow (2^o)\ Br_2 \rightarrow (3^o)\ O_2$

Η εξωτερική διαφορά δυναμικού για έκλυση κάθενός από αυτά θα είναι:

$$E_d^{(I_2)} = E_+^{(I_2)} - E_- = 0.754 - (-0.0469) = 0.801 \text{ V}$$
$$E_d^{(Br_2)} = E_+^{(Br_2)} - E_- = 1.264 - (-0.0469) = 1.311 \text{ V}$$
$$E_d^{(O_2)} = E_+^{(O_2)} - E_- = 1.902 - (-0.0469) = 1.949 \text{ V}$$

<u>Σημείωση</u>: Στην περίπτωση της εκλύσεως O_2 αν θεωρούσαμε την ημιαντίδραση

$2H^+ + 1/2\ O2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

$$E_+^{(O_2)} = E^*_{O_2/H^+} - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{\left[H^+\right]^2} + \eta_{O_2/Pt} = 1.23 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{\left[H^+\right]^2} + 0.72$$

και το δυναμικό αποσυνθέσεως θα είναι:

$$E_d^{(O_2)} = E_+^{(O_2)} - E_- = 1.23 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{\left[H^+\right]^2} + 0.72 - \left(-\frac{0.059}{2}\log\left[H^+\right]^2\right) = 1.95 \text{ V}$$

δηλαδή το ίδιο.

Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ε.Κ.Π.Α.

3. Να υπολογισθεί η ενέργεια φωτονίου σε Joules, eV καθώς και η ενέργεια σε Joules ενός mole φωτονίων όταν το μήκος κύματος είναι 300 nm.

Λύσις

$$E = \mathrm{h}\frac{\mathrm{c}}{\lambda} = 6.62\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}\,\frac{3\times10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}{300\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 6.62\times10^{-19}\,\mathrm{J} = 4.131\ \mathrm{eV}$$

για ένα mole: $E = 6.62\times10^{-19}\times6.022\times10^{23}\ \mathrm{J} = 3.99\times10^{5}\ \mathrm{J} = 2.488\times10^{24}\ \mathrm{eV}$

4. Για την θεμελιώδη κατάσταση του Br_2 γνωρίζουμε ω_e= 325.321 cm^{-1} $\omega_e x_e$= 1.077 cm^{-1}, να ευρεθεί η ενέργεια δεσμού D_e (kcal/mol).

Λύσις

$$D_e \simeq \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{(325.321)^2}{4\cdot1.077}\,\mathrm{cm^{-1}} = 24566.8\ \mathrm{cm^{-1}} = 70.24\ \mathrm{kcal/mol}$$

Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ε. Κ. Π. Α.