

1. Για την μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας διαλύματος NaOH 0.5 M χρησιμοποιήθηκε αγωγιμομετρική κυψελίδα που διαθέτει μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που απέχουν μεταξύ τους $l = 3 \text{ mm}$ ενώ η τάση που τους εφαρμόστηκε ήταν $V = 5 \text{ V}$.

Με δεδομένο ότι τα ιόντα Na^+ και OH^- κινήθηκαν εντός του διαλύματος με ταχύτητες $v_{\text{Na}^+} = 8.65 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ και $v_{\text{OH}^-} = 34.4 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ να υπολογισθούν:

(α) Η μοριακή και η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος.

(β) Οι αριθμοί μεταφοράς t_{Na^+} και t_{OH^-} των ιόντων.

Λύσις

$$\lambda_{\text{Na}^+} = |z_{\text{Na}^+}| u_{\text{Na}^+} F \quad \text{και} \quad \lambda_{\text{OH}^-} = |z_{\text{OH}^-}| u_{\text{OH}^-} F$$

$$v_{\text{Na}^+} = u_{\text{Na}^+} E = u_{\text{Na}^+} \frac{V}{l} \Rightarrow u_{\text{Na}^+} = v_{\text{Na}^+} \frac{l}{V} = 8.65 \times 10^{-5} \text{ m/s} \frac{3 \times 10^{-3} \text{ m}}{5 \text{ V}} \rightarrow u_{\text{Na}^+} = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$v_{\text{OH}^-} = u_{\text{OH}^-} E = u_{\text{OH}^-} \frac{V}{l} \Rightarrow u_{\text{OH}^-} = v_{\text{OH}^-} \frac{l}{V} = 34.4 \times 10^{-5} \text{ m/s} \frac{3 \times 10^{-3} \text{ m}}{5 \text{ V}} \rightarrow u_{\text{OH}^-} = 20.64 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 1 \cdot 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 50.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 20.64 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 199.14 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = 50.1 \times 10^{-4} + 199.14 \times 10^{-4} = 249.24 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

α) $\Lambda = \frac{\kappa}{C} \Rightarrow \kappa = \Lambda C = 249.24 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 0.5 \frac{\text{mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 12.46 \text{ S m}^{-1}$

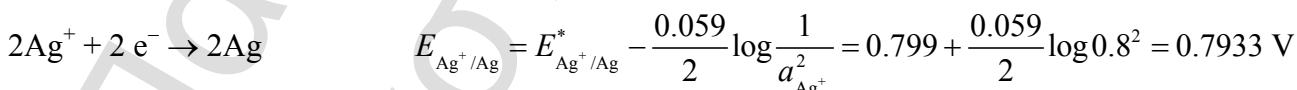
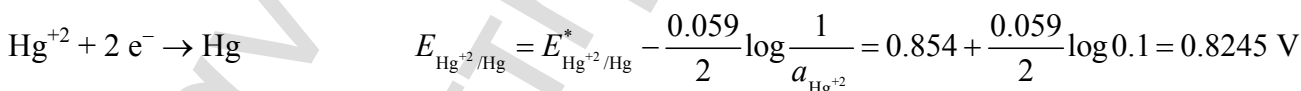
β) $t_{\text{Na}^+} = \frac{\lambda_{\text{Na}^+}}{\Lambda} = \frac{50.1 \times 10^{-4}}{249.24 \times 10^{-4}} = 0.2 \quad t_{\text{OH}^-} = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}}{\Lambda} = \frac{199.14 \times 10^{-4}}{249.24 \times 10^{-4}} = 0.8$

2. Θα χρησιμοποιηθούν τα ημιστοιχεία $\text{Hg} | \text{Hg}^{+2} (0.1 \text{ M})$ και $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (0.8 \text{ M})$ για την κατασκευή γαλβανικού στοιχείου. Σε θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

(α) Να υποδειχθεί ποίο ημιστοιχείο θα είναι η κάθοδος και ποίο η άνοδος, να γραφεί η αντίδραση αυθόρμητης λειτουργίας του στοιχείου και να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας της.

(β) Να υπολογισθεί η Η.Ε.Δ. του στοιχείου καθώς και η ελεύθερη ενθαλπία του ΔG .

Λύσις



Άρα το ημιστοιχείο $\text{Hg} | \text{Hg}^{+2}$ είναι η κάθοδος (+) και το ημιστοιχείο $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ η άνοδος (-).

Η αυθόρμητη αντίδραση θα είναι λοιπόν: $\text{Hg}^{+2} + 2 \text{Ag} \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{Ag}^+$

με Η.Ε.Δ.:

$$E = E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}}^* - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^* - \frac{0.059}{2} \left(\log \frac{1}{a_{\text{Hg}^{+2}}} - \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}^2} \right) = 0.055 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Hg}^{+2}}}$$

στην ισορροπία θα είναι $E = 0$, δηλαδή $0 = 0.055 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Hg}^{+2}}} = 0.055 - \frac{0.059}{2} \log k \Rightarrow k = 73.1$

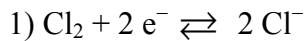
β) $E = 0.8245 - 0.7933 = 0.0312 \text{ V}$ και $\Delta G = -zFE = -0.0312 \cdot 96485 = -6.02 \text{ kJ/mol}$.

3. Ηλεκτρολύεται διάλυμα HCl 0.1 M με ηλεκτρόδια Pt στους 25°C . Αυξάνοντας σταδιακά την διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων από 0 V έως 2 V να βρείτε τα προϊόντα που θα έχουμε στην άνοδο και την κάθοδο και τις τιμές τάσεως στις οποίες αρχίζει η έκλυση τους.

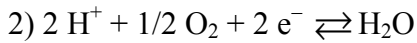
Λύσις

Θα έχουμε τις εξής πιθανές ημιαντιδράσεις αναγωγής:

Άνοδος (+)

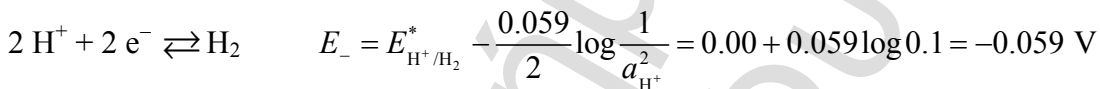


$$E_+^1 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^* - \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cl}^-} + \eta_{\text{Cl}_2/\text{Pt}} = 1.3595 - \frac{0.059}{2} \log 0.1 + 0.10 = 1.518 \text{ V}$$



$$E_+^2 = E_{\text{H}^+,\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^* - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} + \eta_{\text{O}_2/\text{Pt}} = 1.229 + 0.059 \log 0.1 + 0.65 = 1.821 \text{ V}$$

Κάθοδος (-)



Τα πιθανά προϊόντα είναι: (+) Cl_2 και O_2 , (-) H_2 . Οι αντίστοιχες τάσεις αποσυνθέσεως είναι:

$$E_d^1 = E_+^1 - E_- = 1.518 + 0.059 = 1.577 \text{ V} \quad \text{και} \quad E_d^2 = E_+^2 - E_- = 1.821 + 0.059 = 1.880 \text{ V}$$

Έτσι λοιπόν στα 1.577 V αρχίζει η έκλυσις H_2 (κάθοδος) και Cl_2 (άνοδος) ενώ στα 1.880 V αρχίζει και η έκλυσις O_2 (άνοδος).

4. Η ενέργεια ακάμπτου περιστροφώς δίδεται από την σχέση $E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hBJ(J+1)$. Η μετάπτωσης $\Delta J = 2 \leftarrow 1$ του $^{28}\text{Si}^{76}\text{Se}$ παρατηρείται στα 23292.18 MHz . Να βρεθεί η σταθερά B και το μήκος δεσμού r .

Λύσις

$$\Delta E_{2 \leftarrow 1} = hB[2(2+1) - 1(1+1)] = h \cdot 23292.18 \text{ MHz} \Rightarrow 4B = 23292.18 \text{ MHz}$$

$$\Rightarrow B = 5823.05 \text{ MHz}$$

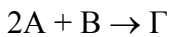
$$\text{Από την δοθείσα σχέση προκύπτει: } \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} = hB \Rightarrow r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B}}$$

$$\text{Επίσης: } \mu = \frac{27.976926 \cdot 75.919214}{27.976926 + 75.919214} \text{ N}_\text{A} \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 3.085 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Έτσι: } r = \sqrt{\frac{6.626070 \times 10^{-34}}{8 \cdot 3.14159^2 \cdot 3.085 \times 10^{-26} \cdot 5823.05 \times 10^6}} = 2.161 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.161 \text{ \AA}$$

5. Έστω η αντίδρασις $2A + B \rightarrow \Gamma$. Να γραφεί ο νόμος ταχύτητος και διά ολοκληρώσεώς του να αποδειχθεί η κάτωθι σχέσις $\frac{1}{A_0 - 2B_0} \left(\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A_t} \right) + \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \ln \frac{A_t B_0}{A_0 B_t} = kt$, όπου k η σταθερά ταχύτητος, $A_0(B_0) = [A]([B])$ την $t = 0$ και $A_t(B_t) = [A]([B])$ για κάθε $t > 0$. Θεωρήστε την μεταβλητή $A_0 - A_t = 2x$, $B_0 - B_t = x$.

Λύσις



Θέτω $A_0 - A_t = 2x$ και συνεπώς $B_0 - B_t = x$

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = kA_t^2 B_t = k(A_0 - 2x)^2 (B_0 - x) = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{(A_0 - 2x)^2 (B_0 - x)} = k dt$$

Τώρα θέτω το κλάσμα ως άθροισμα τριών όρων:

$$\frac{1}{(A_0 - 2x)^2 (B_0 - x)} = \frac{A}{(A_0 - 2x)} + \frac{B}{(A_0 - 2x)^2} + \frac{C}{(B_0 - x)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A(A_0 - 2x) + B(B_0 - x) + C(A_0 - 2x)^2 - 1 = 0$$

Από την τελευταία σχέση πρέπει οι συντελεστές όλων των δυνάμεων του x να είναι μηδέν, απ'όπου προκύπτει:

$$A = -\frac{2}{(A_0 - 2B_0)^2}, \quad B = -\frac{2}{A_0 - 2B_0}, \quad C = \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2}$$

οπότε

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(A_0 - 2x)^2 (B_0 - x)} &= \frac{2}{(A_0 - 2B_0)^2} \frac{dx}{(A_0 - 2x)} - \frac{2}{A_0 - 2B_0} \frac{dx}{(A_0 - 2x)^2} + \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \frac{dx}{(B_0 - x)} = k dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow -\frac{2}{(A_0 - 2B_0)^2} \int \frac{dx}{(A_0 - 2x)} - \frac{2}{A_0 - 2B_0} \int \frac{dx}{(A_0 - 2x)^2} + \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \int \frac{dx}{(B_0 - x)} = k \int dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \int \frac{d(A_0 - 2x)}{(A_0 - 2x)} + \frac{1}{A_0 - 2B_0} \int \frac{d(A_0 - 2x)}{(A_0 - 2x)^2} - \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \int \frac{d(B_0 - x)}{(B_0 - x)} = k \int dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \int_0^{A_t} \frac{d(A_0 - 2x)}{(A_0 - 2x)} + \frac{1}{A_0 - 2B_0} \int_0^{A_t} \frac{d(A_0 - 2x)}{(A_0 - 2x)^2} - \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \int_0^{B_t} \frac{d(B_0 - x)}{(B_0 - x)} = k \int_0^t dt \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} [\ln(A_0 - 2x)]_0^{A_t} + \frac{1}{A_0 - 2B_0} \left[-\frac{1}{(A_0 - 2x)} \right]_0^{A_t} - \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} [\ln(B_0 - x)]_0^{B_t} = kt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \ln \frac{A_t}{A_0} + \frac{1}{A_0 - 2B_0} \left(\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A_t} \right) - \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \ln \frac{B_t}{B_0} = kt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{A_0 - 2B_0} \left(\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A_t} \right) + \frac{1}{(A_0 - 2B_0)^2} \ln \frac{A_t B_0}{B_t A_0} = kt$$

Πανεπιστήμιο Αθηνών
Εργαστήριο Φυσικοχημείας