ΛΥΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙΙ (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ) 22^{ας} Ιουνίου 2017

1. Για την μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητος διαλύματος NaOH 0.5 M χρησιμοποιήθηκε αγωγιμομετρική κυψελίδα που διαθέτει μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που απέχουν μεταξύ τους l = 3 mm ενώ η τάση που τους εφαρμόσθηκε ήταν V = 5 V.
Με δεδομένο ότι τα ιόντα Na^+ και OH^- κινήθηκαν εντός του διαλύματος με ταχύτητες $v_{Na^+} = 8.65\text{x}10^{-5}$ m/s και $v_{OH^-} = 34.4\text{x}10^{-5}$ m/s να υπολογισθούν:
(α) Η μοριακή και η ειδική αγωγιμότης του διαλύματος.
(β) Οι αριθμοί μεταφοράς t_{Na^+} και t_{OH^-}των ιόντων.
Λύσις

$$\lambda_{\text{N}\alpha^+} = |z_{\text{N}\alpha^+}|u_{\text{N}\alpha^+}\text{F} \ \ \text{καί} \ \ \lambda_{\text{OH}^-} = |z_{\text{OH}^-}|u_{\text{OH}^-}\text{F}$$

$$\text{v}_{\text{N}\alpha^+} = u_{\text{N}\alpha^+}E = u_{\text{N}\alpha^+}\frac{V}{l} \Rightarrow u_{\text{N}\alpha^+} = \text{v}_{\text{N}\alpha^+}\frac{l}{V} = 8.65\times10^{-5}\,\text{m/s}\frac{3\times10^{-3}\,\text{m}}{5\,\text{V}} \to u_{\text{N}\alpha^+} = 5.19\times10^{-8}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$$

$$\text{v}_{\text{OH}^-} = u_{\text{OH}^-}E = u_{\text{N}\alpha^+}\frac{V}{l} \Rightarrow u_{\text{OH}^-} = \text{v}_{\text{OH}^-}\frac{l}{V} = 34.4\times10^{-5}\,\text{m/s}\frac{3\times10^{-3}\,\text{m}}{5\,\text{V}} \to u_{\text{OH}^-} = 20.64\times10^{-8}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 1\cdot5.19\times10^{-8}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}\cdot96485\frac{\text{C}}{\text{mol}} = 50.1\times10^{-4}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{OH}^-} = 1\cdot20.64\times10^{-8}\,\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}\cdot96485\frac{\text{C}}{\text{mol}} = 199.14\times10^{-4}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}$$

α)
$$\Lambda = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = 50.1\times10^{-4} + 199.14\times10^{-4} = 249.24\times10^{-4}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}$$
$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \Rightarrow \kappa = \Lambda C = 249.24\times10^{-4}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}\cdot0.5\frac{\text{mol}}{10^{-3}\,\text{m}^3} = 12.46\ \text{S m}^{-1}$$

β) $$t_{\text{Na}^+} = \frac{\lambda_{\text{Na}^+}}{\Lambda} = \frac{50.1\times10^{-4}}{249.24\times10^{-4}} = 0.2 \qquad t_{\text{OH}^-} = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}}{\Lambda} = \frac{199.14\times10^{-4}}{249.24\times10^{-4}} = 0.8$$

2. Θα χρησιμοποιηθούν τα ημιστοιχεία Hg | Hg^{+2} (0.1 M) και Ag | Ag^+ (0.8 M) για την κατασκευή γαλβανικού στοιχείου. Σε θερμοκρασία 25 °C:
(α) Να υποδειχθεί ποιό ημιστοιχείο θα είναι η κάθοδος και ποιό η άνοδος, να γραφεί η αντίδραση αυθορμήτου 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

$\text{Hg}^{+2} + 2\,\text{e}^- \to \text{Hg}$ $$E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} = E^*_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{a_{\text{Hg}^{+2}}} = 0.854 + \frac{0.059}{2}\log0.1 = 0.8245\ \text{V}$$

$2\text{Ag}^+ + 2\,\text{e}^- \to 2\text{Ag}$ $$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{a^2_{\text{Ag}^+}} = 0.799 + \frac{0.059}{2}\log0.8^2 = 0.7933\ \text{V}$$

Άρα το ημιστοιχείο Hg|Hg^{+2} είναι η κάθοδος (+) και το ημιστοιχείο Ag|Ag^+ η άνοδος (−).

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

με Η.Ε.Δ.:

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

Πανεπιστήμιο Αθηνών Εργαστήριο Φυσικοχημείας

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

β) $E = 0.8245 - 0.7933 = 0.0312$ V και $\Delta G = -\mathrm{z}\mathrm{F}E = -0.0312 \cdot 96485 = -6.02$ 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:

<u>Άνοδος (+)</u>

1) $Cl_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Cl^-$

$$E^1_+ = E^*_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} - \frac{0.059}{2}\log a_{\mathrm{Cl^-}} + \eta_{\mathrm{Cl_2/Pt}} = 1.3595 - \frac{0.059}{2}\log 0.1 + 0.10 = 1.518 \text{ V}$$

2) $2\,H^+ + 1/2\,O_2 + 2\,e^- \rightleftarrows H_2O$

$$E^2_+ = E^*_{\mathrm{H^+,O_2/H_2O}} - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{a^2_{\mathrm{H^+}}} + \eta_{\mathrm{O_2/Pt}} = 1.229 + 0.059\log 0.1 + 0.65 = 1.821 \text{ V}$$

<u>Κάθοδος (–)</u>

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2$ $\qquad E_- = E^*_{\mathrm{H^+/H_2}} - \dfrac{0.059}{2}\log\dfrac{1}{a^2_{\mathrm{H^+}}} = 0.00 + 0.059\log 0.1 = -0.059 \text{ V}$

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

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

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 περιστροφέως δίδεται από την σχέση $E = \dfrac{\hbar^2}{2I}J(J+1) = \mathrm{h}BJ(J+1)$. Η μετάπτωσις $\Delta J = 2 \leftarrow 1$ του $^{28}\mathrm{Si}^{76}\mathrm{Se}$ παρατηρείται στα 23292.18 MHz. Να βρεθεί η σταθερά B και το μήκος δεσμού r.

Λύσις

$$\Delta E_{2\leftarrow 1} = \mathrm{h}B\left[2(2+1) - 1(1+1)\right] = \mathrm{h}\cdot 23292.18 \text{ MHz} \Rightarrow 4B = 23292.18 \text{ MHz}$$
$$\Rightarrow B = 5823.05 \text{ MHz}$$

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

Επίσης: $\mu = \dfrac{27.976926\cdot 75.919214}{27.976926 + 75.919214}\dfrac{1}{\mathrm{N_A}}10^{-3}$ kg = 3.085×10^{-26} kg

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

Πανεπιστήμιο Αθηνών
Εργαστήριο Φυσικοχημείας

5. Έστω η αντίδρασις 2Α + Β → Γ. Να γραφεί ο νόμος ταχύτητος και διά ολοκληρώσεώς του να αποδειχθεί η κάτωθι σχέσις $\frac{1}{A_0-2B_0}\left(\frac{1}{A_0}-\frac{1}{A_t}\right)+\frac{1}{(A_0-2B_0)^2}\ln\frac{A_t B_0}{A_0 B_t}=\mathrm{kt}$, 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

$$2A + B \rightarrow \Gamma$$

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

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

Τώρα θέτω το κλάσμα ως άθροισμα τριών όρων:

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

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

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

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

οπότε

$$\frac{dx}{\left(A_0-2x\right)^2\left(B_0-x\right)}=-\frac{2}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\frac{dx}{(A_0-2x)}-\frac{2}{A_0-2B_0}\frac{dx}{(A_0-2x)^2}+\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\frac{dx}{(B_0-x)}=k\,dt\Rightarrow$$

$$\Rightarrow-\frac{2}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int\frac{dx}{(A_0-2x)}-\frac{2}{A_0-2B_0}\int\frac{dx}{(A_0-2x)^2}+\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int\frac{dx}{(B_0-x)}=k\int dt\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int\frac{d\left(A_0-2x\right)}{(A_0-2x)}+\frac{1}{A_0-2B_0}\int\frac{d\left(A_0-2x\right)}{(A_0-2x)^2}-\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int\frac{d(B_0-x)}{(B_0-x)}=k\int dt\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int_0^{A_t}\frac{d\left(A_0-2x\right)}{(A_0-2x)}+\frac{1}{A_0-2B_0}\int_0^{A_t}\frac{d\left(A_0-2x\right)}{(A_0-2x)^2}-\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\int_0^{B_t}\frac{d\left(B_0-x\right)}{(B_0-x)}=k\int_0^t dt\Rightarrow$$

Πανεπιστήμιο Αθηνών
Εργαστήριο Φυσικοχημείας

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

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

$$\Rightarrow \frac{1}{A_0-2B_0}\left(\frac{1}{A_0}-\frac{1}{A_t}\right)+\frac{1}{\left(A_0-2B_0\right)^2}\ln\frac{A_tB_0}{B_tA_0}=kt$$

Πανεπιστήμιο Αθηνών
Εργαστήριο Φυσικοχημείας