

## Tentamensskrivning i

### Fysikalisk kemi (Kurskod: KFK163)

lördagen den 23/10 2021 kl. 08:30 – 12:30

---

***Observera!***

*Skriv inte namn och personnummer på arken.  
Använd istället koden du erhöll vid anmälan.  
Omärkta ark rättas ej.*

**Tillåtna hjälpmedel:**

1. Räknare av valfri typ med tömt minne. Egna anteckningar på papper eller i elektronisk form får **ej** medföras.
2. Formelsamling i Fysikalisk kemi (KFK163) **utan** anteckningar.
3. Physics Handbook (Nordling, Österman).
4. BETA Mathematics Handbook (Råde, Westergren).

**Bedömningsgrunder:** Svar och lösningar skall motiveras på lämpligt sätt. Utnyttjade formler och approximationer skall motiveras, men behöver ej härledas såvida detta inte framgår av uppgiften. För godkänt krävs 20 poäng (av 40 möjliga). För betygen 4 och 5 krävs 26 respektive 32 poäng.

**Förfrågningar:** Nikola Marković (Examinator), tel. 031-772 3114.  
Salen besöks omkring kl. 09:45 och 11:15.

**Lösningar** anslås på ordinarie kurshemsida den 25/10.

**Resultat** meddelas via Ladok senast den 11/11.

Resultatstatistik anslås på kurshemsidan.

**Visning:** Den 15/11, kl. 15:15–16:00 i sal KS32.

1. a) När heliumatomer utsätts för extrem UV-strålning av våglängden 25.00 nm observeras elektroner med en maximal hastighet av  $2.966 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ . Beräkna joniseringsenergin för He från dessa uppgifter samt de utsända elektronernas de Broglievåglängd. (3 p)

b) Genom att justera våglängden kan den joniserade atomen i sin tur exciteras till ett tillstånd med elektronen i 2p-orbitalen. Radialdelen ges i atomära enheter av  $R_{2p} = \frac{2}{\sqrt{3}}re^{-r}$ . Utnyttja funktionen för att beräkna vid vilket  $r$ -värde det är störst sannolikhet att finna elektronen. (3 p)

c) Beräkna energin som krävs för att slå ut den återstående elektronen, vilken fortsatt antas vara i 2p-orbitalen. (2 p)

Totalt: 8 poäng

2. a) Rita, utgående från de principer som presenterats i kursen, molekylorbitalenergidiagram (med elektronerna symboliserade av pilar) som visar elektronstrukturen för den diatomära molekylen LiC och dess an- och katjoner ( $\text{LiC}^-$ ,  $\text{LiC}^+$ ). Sätt beteckningar på orbitalerna. (4 p)

b) En kvantkemisk beräkning på de tre LiC-specierna du beskrivit i (a) [Boldyrev *et al.*, *J. Chem. Phys.* **99**, 8793 (1993)] gav  $r_e$  1.988, 2.047, 2.296 Å. Vilken bindningslängd hör ihop med vilken molekyl utgående från dina molekylorbitalenergidiagram? Motivera svaret. (2 p)

c) Beräkna vågtalen ( $\text{cm}^{-1}$ ) för de två första topparna i LiC-molekylens MW-absorptionsspektrum. (2 p)

Totalt: 8 poäng

3.  $\text{Li}_2$  har vibrationsvågtalet  $351.43 \text{ cm}^{-1}$  och rotationskonstanten  $0.67264 \text{ cm}^{-1}$ . Det elektroniska grundtillståndet är icke-degenererat och det finns inga närliggande elektroniskt exciterade tillstånd. Vibrationsbidraget till den inre energin vid 298.15 K är  $944.4 \text{ J mol}^{-1}$ .

a) Beräkna från givna uppgifter värmekapaciteten,  $C_{p,m}$ , vid 1 bar och 298.15 K, för  $\text{Li}_2(\text{g})$  behandlad som en ideal gas. (3 p)

b) Beräkna från givna uppgifter molentropin,  $S_m$ , vid 1 bar och 298.15 K, för  $\text{Li}_2(\text{g})$  behandlad som en ideal gas. (5 p)

Totalt: 8 poäng

4. a) Vid vattens trippelpunkt 273.16 K är smältentalpin ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) för is 6.007 kJ mol<sup>-1</sup>. Jämviktstrycket av vattenånga över is kan beräknas noggrant [*Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 36 (2007)]:

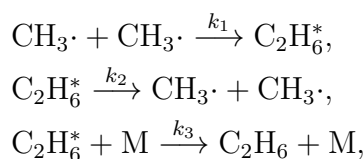
$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$
255.00	123.2
260.00	195.9
265.00	306.1
273.16	611.7

Beräkna med hjälp av givna data sublimationsentalpin ( $\Delta_{\text{sub}}H$ ), sublimationsentropin ( $\Delta_{\text{sub}}S$ ) och ångbildningsentalpin från vätska ( $\Delta_{\text{vap}}H$ ) vid 273.16 K. (4 p)

b) En binär icke-ideal vätskeblandning av metanol (1) och tetraklormetan (2) studerades vid 308.15 K. Vid denna temperatur har metanol ångtrycket  $p_1^* = 209$  Torr och tetraklormetan ångtrycket  $p_2^* = 174$  Torr. Då molbråket är  $x_1 = 0.4$  i vätskan är partialtrycket av metanol över blandningen  $p_1 = 163$  Torr och totaltrycket av de två komponenterna över blandningen  $p_{\text{tot}} = 325$  Torr. Beräkna  $\Delta_{\text{mix}}G$  vid blandning av 0.4 mol metanol och 0.6 mol tetraklormetan. Beräkna även den fria blandningsenergin för motsvarande ideala system,  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{idealt}}$ , och kommentera skillnaden och dess fysikaliska betydelse. För det icke-ideala fallet, använd aktivitetsfaktorer beräknade med Raoult's lag som referens. (4 p)

Totalt: 8 poäng

5. Följande mekanism beskriver reaktionen  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  vid låga reaktantkoncentrationer:



där  $\text{C}_2\text{H}_6^*$  är en vibrationsexciterad etanmolekyl och M en inertgasmolekyl.

a) Visa med hjälp av "steady-state"-antagande för intermediären  $\text{C}_2\text{H}_6^*$  att produktbildningshastigheten vid höga inertgastryck (hög halt av M) ges av

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{CH}_3\cdot]^2,$$

där  $k$  är en konstant.

(4 p)

*Uppgiften fortsätter på nästa sida!*

b) Följande halveringstider för initiala reaktanthalten  $[\text{CH}_3\cdot]_0$  har uppmätts:

$[\text{CH}_3\cdot]_0/\text{M}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$10.0 \cdot 10^{-8}$	$20.0 \cdot 10^{-8}$
$t_{1/2}/\text{s}$	$80.0 \cdot 10^{-5}$	$35.0 \cdot 10^{-5}$	$16.0 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$

Visa att data överensstämmer med antagandet om andra ordningens kinetik och bestäm hastighetskonstanten. (4 p)

Totalt: 8 poäng

## Lösningsförslag till tentamen i Fysikalisk kemi 2021-10-23

**1.a)** Processen motsvarar fotoelektriska effekten och kan skrivas

$$\frac{hc}{\lambda} = I + \frac{1}{2}m_e v^2,$$

vilket ger  $I \approx 3.939 \cdot 10^{-18}$  J eller **24.6** eV.

De Broglievåglängden ges av  $\lambda_{dB} = h/p = h/(m_e v) \approx$  **2.45** Å.

**1.b)** Radiella fördelningsfunktionen  $P(r) = r^2 R^2 = \frac{4}{3}r^4 e^{-2r}$ . Funktionen kommer att ha ett maximum, vilket hittas genom derivering:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4}{3} (4r^3 e^{-2r} - 2r^4 e^{-2r}) = \frac{8}{3} r^3 e^{-2r} (2 - r) = 0,$$

dvs  $r = 2 a_0 \approx 1.058$  Å.

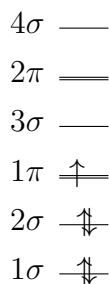
**1.c)** He<sup>+</sup> är väteliknande ( $Z = 2$ ) med energin (2p,  $n = 2$ )

$$E_2 = -\frac{hcR_\infty Z^2}{n^2} \approx -2.1799 \cdot 10^{-18} \text{ J},$$

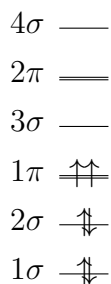
motsvarande joniseringsenergin  $I = -E_n \approx$  **13.6** eV.

**2.a)** För MO-diagram, se Atkins Fig. 24.12. I vårt heteronukleära fall kommer diagrammet att vara "distorderat" och molekylorbitalerna skrivs utan paritetsbeteckningar. Figuren nedan visar endast energinivåerna för molekylorbitalerna. Li har 1 valenselektron, C har 4, dvs LiC har 5 elektroner i molekylorbitalerna.

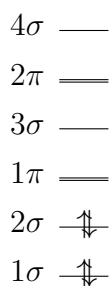
För LiC fås elektronstrukturen  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^1$ . Vi passar på att notera att bindningsordningen är  $b = (3 - 2)/2 = 0.5$ .



För  $\text{LiC}^-$  fås elektronstrukturen  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2$ . De två  $\pi$ -elektronerna läggs enligt Hunds regel så att totala spinnet blir 1 och tillståndet triplett (dvs en i varje  $\pi$ -orbital). Bindningsordningen är  $b = (4 - 2)/2 = 1$ .



För  $\text{LiC}^+$  fås elektronstrukturen  $1\sigma^2 2\sigma^2$ . Bindningsordningen är  $b = (2 - 2)/2 = 0$ .



**2.b)** Hög bindningsordning bör motsvara kort bindningslängd, dvs

	$\text{LiC}^+$	$\text{LiC}$	$\text{LiC}^-$
$b$	0.0	0.5	1.0
$r_e/\text{\AA}$	2.296	2.047	1.988

**2.c)** Beräkna tröghetsmomentet ( $m_1 = 6.941$  u,  $m_2 = 12.0107$  u):

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{10^{-3}}{N_A} \approx 7.3045 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \quad I = \mu r_e^2 \approx 3.0607 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2.$$

Rotationskonstanten ges av

$$B = \frac{\hbar^2}{2Ihc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \approx 91.457 \text{ m}^{-1},$$

dvs  $B \approx 0.91457 \text{ cm}^{-1}$ . För ett MW-spektrum gäller urvalsregeln  $\Delta J = \pm 1$  och för excitation fås med modellen stel rotor att topparnas läge ges av  $\nu_J = 2B(J+1)$  för  $J = 0, 1, \dots$  dvs de första topparna är vid **1.829** respektive **3.658**  $\text{cm}^{-1}$ .

**3.a)** Translationsbidraget till  $C_{V,m}$  blir enligt ekvipartitionsprincipen  $3 \times \frac{1}{2}R$ . Rotationen kan också behandlas klassiskt ( $\theta_R = hcB/k_B \approx 0.96778 \text{ K} \ll T$ ) vilket enligt ekvipartitionsprincipen ger bidraget  $2 \times \frac{1}{2}R$  (molekylen är linjär). Vibrationsbidraget kan dock inte beräknas klassiskt temperaturen ( $\theta_v = hc\tilde{\nu}_e/k_B \approx 505.629 \text{ K} > T$ ). Vi måste beräkna Einsteinfunktionen,  $f(\theta/T) \approx 0.79122$ . Totala  $C_{V,m}$  ges alltså av

$$C_{V,m} = \left( 3 \times \frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{2} + 0.79122 \right) R \approx 3.29122R.$$

Med idealgasapproximation har vi att  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ , dvs  $C_{p,m} \approx 4.29122R \approx \mathbf{35.68} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , i ganska god överensstämmelse med tabellvärdet ifrån NIST ( $36.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Det är nog vibrationens anharmoniska karaktär som gör att vi underskattar värdet.

**3.b)** Entropibidragen beräknas via  $S = U/T + k_B \ln q^N$  med  $N = N_A$ . Inget elektroniskt bidrag till entropin (odegenererat grundtillstånd, inga exciterade tillstånd. Termiska våglängden ( $m \approx 2.30516 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ):

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \approx 2.7137 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

Translationsbidraget till entropin, enklast via Sackur-Tetrode ( $V = nRT/p^e$ ):

$$S_{\text{tr}} = R \ln \left( \frac{e^{5/2} RT}{p^e N_A \Lambda^3} \right) \approx 141.663 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Rotationsbidraget till entropin (med symmetriantalet  $\sigma = 2$ ):

$$S_{\text{rot}} = R + R \ln \frac{T}{\sigma \theta_R} \approx 50.1961 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkningen ovan blir enkel då ekvipartitionsteoremet kan utnyttjas för  $U_{\text{rot}}$ . Vibrationsbidraget (med  $U_{\text{vib}} = 944.4 \text{ J mol}^{-1}$  och  $q_v$  från formelsamlingen):

$$S_{\text{vib}} = \frac{U_{\text{vib}}}{T} + R \ln(1 - e^{-\theta_v/T})^{-1} \approx 4.8525 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Den totala entropin blir  $S_m^e \approx \mathbf{196.7} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  i god överensstämmelse med tabellvärdet från NIST:  $197.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

4.a) Utnyttja Clausius-Clapeyrons ekvation,

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C.$$

En plot av  $\ln p$  mot  $1/T$  ger en perfekt linje ( $R^2 \approx 1.00000$ , dvs  $\Delta_{\text{sub}}H$  är i det närmaste konstant i intervallet) med lutningen  $-\Delta H/R = -6146.47$  K, dvs  $\Delta_{\text{sub}}H \approx 51.10$  kJ mol<sup>-1</sup>. Eftersom jämvikt råder fås entropiändringen vid  $T = 273.16$  K som  $\Delta_{\text{sub}}S = \Delta_{\text{sub}}H/T \approx 187.1$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Ångbildningsentalpin fås som  $\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{fus}}H \approx 45.10$  kJ mol<sup>-1</sup>.

4.b) Aktivitetsfaktorerna fås via  $a_i = \gamma_i x_i = p_i/p_i^*$ :

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{p_1}{p_1^* x_1} \approx 1.9498, \\ \gamma_2 &= \frac{p_{\text{tot}} - p_1}{p_2^*(1 - x_1)} \approx 1.5517.\end{aligned}$$

Fria blandningsenergin blir ( $x_2 = 1 - x_1 = 0.6$ ,  $n = 1$  mol):

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= \sum_i n_i(\mu_i^* + RT \ln a_i) - \sum_i n_i \mu_i^* = RT \sum_i n_i \ln a_i = nRT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \\ &= nRT[x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2)] \approx -365 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

För det ideala systemet är  $\gamma_i = 1$ , dvs

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{idealt}} = RT[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \approx -1724 \text{ J mol}^{-1}.$$

Vi ser att systemet har betydligt mindre tendens att blandas än det ideala systemet (minskningen av  $G$  är betydligt mindre än idealt).

5.a) Steady-state på intermediären:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\cdot]^2 - k_2[\text{C}_2\text{H}_6^*] - k_3[\text{C}_2\text{H}_6^*][\text{M}] \approx 0, \\ [\text{C}_2\text{H}_6^*] &= \frac{k_1[\text{CH}_3\cdot]^2}{k_2 + k_3[\text{M}]}.\end{aligned}$$

Sätt in i uttrycket för produktbildningen:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{C}_2\text{H}_6^*][\text{M}] = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3\cdot]^2 [\text{M}]}{k_2 + k_3 [\text{M}]}$$

Då  $[\text{M}] \rightarrow \infty$  blir  $k_2 \ll k_3[\text{M}]$  och

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \approx k_1[\text{CH}_3\cdot]^2,$$



i överensstämmelse med påståendet i uppgiftstexten. Vid högt tryck sker reaktion 3 snabbt och det hastighetsbegränsande steget är bildningen av intermediären (1).

5.b) Hastighetsekvationen för  $\text{CH}_3\cdot$  ges av

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^*]}{dt} = k[\text{CH}_3\cdot]^2, \quad \text{dvs}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = -2k[\text{CH}_3\cdot]^2.$$

Det försvinner två radikaler (faktorn 2) i varje bimolekylär kollision (exponenten 2).

Separera variabler och integrera från  $[\text{CH}_3\cdot]_0$  till  $[\text{CH}_3\cdot]_0/2$  motsvarande från  $t = 0$  till  $t = t_{1/2}$ :

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\cdot]_0} = 2kt_{1/2} \quad \text{eller} \quad k = \frac{1}{2[\text{CH}_3\cdot]_0 t_{1/2}}.$$

Insättning av givna halter och halveringstider ger i princip samma värde på  $k \approx 3.1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $3.125 \cdot 10^{10}$ ,  $2.857 \cdot 10^{10}$ ,  $3.125 \cdot 10^{10}$ ,  $3.333 \cdot 10^{10}$ ), vilket visar att antagandet om andra ordningen var korrekt. Ett alternativ kan vara att plotta  $t_{1/2}$  mot  $1/[\text{CH}_3\cdot]$  och bestämma riktningskoefficienten ( $t_{1/2} = a + b/[\text{CH}_3\cdot]$ ),  $b \approx 1.6036 \cdot 10^{-11} \text{ M s}$ , vilket ger  $k = 1/2b \approx 3.1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (korrelationskoefficient  $R^2 \approx 0.998$ ).

