

Tentamensskrivning i

Fysikalisk kemi (Kurskod: KFK163)

onsdagen den 17/8 2022 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, Wikström).

Bedömningsgrunder: Svar och lösningar skall motiveras på lämpligt sätt. 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 kurshemsidan den 18/8.

Resultat meddelas via Ladok senast den 6/9. Resultatstatistik anslås på kurshemsidan.

Visning: Den 13/9, kl. 11:45–12:45 i rum 5071, forskarhus 1, plan 5.

1. a) Den ensamma valenselektronen hos natrium (grundtillstånd: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$) har exciterats och den följande emissionen studeras. Vid vilket vågtal förväntar du dig att finna övergången från $5f$ till $3d$ om dessa orbitaler kan anses vara väteliknande? Över- eller underskattar du vågtalet? (3 p)

b) Radialdelen för $3d$ -orbitalen med $Z = 1$ ges i atomära enheter av

$R = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$. Beräkna förväntansvärdet av elektronens avstånd till kärnan. (3 p)

c) Spektroskopiska undersökningar av Na^+ visar att den exciterade konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ motsvarar energinivåer med olika energi (splittringen är ca 0.4 eV). Förklara grundorsaken till energiskillnaden. (2 p)

Totalt: 8 poäng

2. a) Rita ett troligt molekylorbitalenergidigram för B_2 -molekylen. Sätt beteckningar på atom- och molekylorbitalerna (inklusive paritet) och rita in elektronstrukturen för grundtillståndet med pilar. Är grundtillståndet singlett eller triplett? (5 p)

b) Ange bindningsordningen för B_2 , B_2^- och B_2^+ utgående från ditt diagram i (a). Använd resultatet för att ordna B_2 , B_2^- och B_2^+ efter ökande jämviktsavstånd. Motivera svaret. (3 p)

Totalt: 8 poäng

3. Bordimeren, $\text{B}_2(\text{g})$, har rotationskonstanten 1.212 cm^{-1} . Det elektroniska grundtillståndet är trefaldigt degenererat och vi kan här anta att det saknas närliggande elektroniskt exciterade tillstånd. Molekylens entropi vid 500 K och 1 bar uppges vara $219.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

a) Beräkna från givna uppgifter bidragen från translation, rotation, vibration och elektroniska frihetsgrader till molekylens molentropi, S_m , vid 500 K och 1 bar. (6 p)

b) Vilka av de spektroskopiska metoder som har behandlats i kursen (UV/vis, IR, MW) kan användas för att få information om molekylens vibrations- och rotationsenerginivåer? Motivera! (2 p)

Totalt: 8 poäng

4. Betrakta fullständig förbränning av metan i syrgas till koldioxid och vattenånga. Följande termodynamiska data gäller vid 298.15 K:

	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-74.89	0.00	-393.51	-241.84
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	186.26	205.14	213.74	188.83
$C_p^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	35.31	29.36	37.11	33.58

a) Beräkna jämviktskonstanten för reaktionen (ange reaktionsformeln) vid 1300 K. Kommentera vad konstantens värde innebär fysikaliskt. (5 p)

b) Metan är huvudbeståndsdelen i naturgas och en viktig energikälla. Antag att 1 mol metan förbränns vid 1300 K och 1 bar i en värmemaskin vars kalla sida är 283 K. Beräkna det arbete som maskinen kan utföra om inga förluster sker. Hur högt kan en massa på 1.00 ton lyftas från jordytan av detta arbete (fortfarande utan förluster)? (3 p)

Totalt: 8 poäng

5. Etylamin sönderfaller i gasfas enligt formeln



Hastigheten för förloppet studerades vid två temperaturer i ett slutet kärl genom att reaktionsblandningens *totaltryck* följdes. Följande resultat erhöles:

	Vid 773 K		Vid 813 K	
t/s	0	360	0	120
p/Pa	7333	10533	7333	11199

Vid $t = 0$ fanns endast etylamin i reaktionskärlet. Reaktionen är av 1:a ordningen. Beräkna reaktionens aktiveringsenergi.

Totalt: 8 poäng

Lösningsförslag till tentamen i Fysikalisk kemi 2022-08-17

1.a) Antag att initial- och sluttillstånden är väteliknande med $Z_{\text{eff}} = 1$. Bohrs frekvensvillkor ($\Delta E = h\nu$) ger:

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right) \approx \mathbf{7804 \text{ cm}^{-1}}.$$

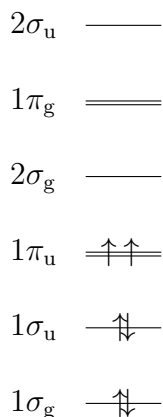
Detta bör vara en underskattning eftersom $Z_{\text{eff}} > 1$ pga ofullständig skärmning. Jämförelse med det experimentella värdet (7885 cm^{-1}) visar att $Z_{\text{eff}} \approx 1.01$.

1.b) Vågfunktionen $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ är normerad, dvs $\int \psi^2 d\tau = 1$. Volym-elementet i sfäriskt polära koordinater är $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ och $\hat{r} = r$.

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int \psi \hat{r} \psi d\tau = \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi}_1 \int_0^{\infty} R^2 r^3 dr \\ &= \frac{16}{81^2 \cdot 30} \int_0^{\infty} r^7 e^{-2r/3} dr = \frac{16}{81^2 \cdot 30} \times \frac{7!}{(2/3)^8} = \mathbf{10.5 a_0}. \end{aligned}$$

1.c) Den oparade p-elektronen och den oparade s-elektronen kan ha parallella spinn ($\uparrow\uparrow$, dvs triplett) eller parade spinn ($\uparrow\downarrow$, dvs singlett). Enligt Hunds regel har tripletter lägre energi än singletter för en given konfiguration (dessutom tillkommer spinn-bankoppling).

2.a) B-atomerna har 3 valenselektroner, dvs B_2 -systemet har 6 elektroner i molekylorbitalerna. Diagrammet är av samma typ som i Fig. 24.12. *Nedan visas endast molekylorbitalerna:*



Två π -elektroner med oparade spinn ger $S = 1$ och $2S + 1 = 3$, dvs en tripplett.

2.b) Beräkna bindningsordningen $b = \frac{1}{2}(N - N^*)$:

$$\begin{array}{ccc} & \text{B}_2^+ & \text{B}_2 & \text{B}_2^- \\ b & 0.5 & 1 & 1.5 \end{array}$$

Vi förväntar oss att en starkare bindning betyder kortare r_e , dvs $r_e(\text{B}_2^-) < r_e(\text{B}_2) < r_e(\text{B}_2^+)$.

3.b) Entropibidragen beräknas via $S = U/T + k_B \ln q^N$ med $N = N_A$. Det elektroniska bidrag till entropin ges av degenerationsfaktorn ($q = g = 3$),

$$S_{\text{el}} = 0 + R \ln q \approx \mathbf{9.13} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Termiska våglängden ($m \approx 3.5904 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$):

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \approx 1.67906 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

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

$$S_{\text{tr}} = R \ln \left(\frac{e^{5/2} RT}{p^e N_A \Lambda^3} \right) \approx \mathbf{157.94} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Rotationsbidraget till entropin (med symmetriantalet $\sigma = 2$ och $\theta_R = hcB/k_B \approx 1.7438 \text{ K}$):

$$S_{\text{rot}} = R + R \ln \frac{T}{\sigma \theta_R} \approx \mathbf{49.60} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Beräkningen ovan blir enkel då ekvipartitionsteoremet kan utnyttjas för U_{rot} . Vibrationsbidraget fås som skillnaden mellan totala entropin och de beräknade bidragen:

$$S_{\text{vib}} = S - (S_{\text{el}} + S_{\text{tr}} + S_{\text{rot}}) \approx \mathbf{3.13} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Resultatet är av samma storleksordning som värdet som fås från det tabellerade vibrationsvägtalet 1051.3 cm^{-1} ($\theta_v = hc\tilde{\nu}_e/k_B \approx 1512.58 \text{ K}$) och harmonisk approximation:

$$S_{\text{vib}} = \frac{R\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} - R \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \approx 1.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Vår modell ger alltså en total entropi som är ca $1.43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ större än tabellvärdet, motsvarande ett fel på 0.65%, vilket är ovanligt dåligt.

3.b) Denna homonukleära diatomära molekyl saknar dipolmoment och är alltså varken aktiv i MW eller IR. Information kan fås genom att studera elektroniska övergångar, dvs mellan exciterade potentialkurvor och grundtillståndet (alternativt skulle Raman kunna användas, men det ingår inte i kursen).

4.a) Reaktionen: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Beräkna ΔH° , ΔS° och ΔC_p° för reaktionen vid 298.15 K:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta H^\circ(i) = -802300 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= \sum_i \nu_i S^\circ(i) = -5.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta C_p^\circ &= \sum_i \nu_i C_p^\circ(i) = 10.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Räkna om entalpi- och entropiändringarna (isobar temperaturändring $T_1 = 298.15 \text{ K} \rightarrow T_2 = 1300 \text{ K}$), antag att ΔC_p är approximativt T -oberoende:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(T_2) &= \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ(T_2 - T_1) \approx -792041 \text{ J mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ(T_2) &= \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 9.93863 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Beräkna ΔG° för reaktionen vid 1300 K:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -804961 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utnyttja nu $\Delta G^\circ = -RT \ln K \implies K \approx \mathbf{2.2 \cdot 10^{32}}$, dvs som väntat är jämvikten mycket kraftigt förskjuten mot produkterna.

Med van't Hoff's approximation och $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(T_1)$ fås $K \approx 1.2 \cdot 10^{31}$. Om vi använder T -beroende C_p° -värden (polynommanpassningar) fås $K \approx 1.4 \cdot 10^{32}$, vilket borde vara det bästa värdet, men det ligger utanför uppgiften.

4.b) Carnotverkningsgraden ($T_h = 1300 \text{ K}$, $T_c = 283 \text{ K}$):

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{283}{1300} = 0.782308.$$

Det utvinnbara arbetet:

$$|w| = |q_h| \eta = |\Delta_r H^\circ(T_2)| \eta \approx 619620 \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{620 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Från sambandet $|w| = E_{\text{pot}} = mgh$ finner vi $h \approx \mathbf{63 \text{ m}}$.

5. För en första ordningens reaktion gäller $[A] = [A]_0 e^{-kt}$. Vi behöver alltså känna reaktantkoncentrationens tidsberoende för att bestämma k . Eftersom koncentrationen är proportionell mot trycket,

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT},$$

kan vi arbeta med tryck i stället för koncentration, $p_A = p_0 e^{-kt}$. Följande samband gäller:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$t = 0$	p_0	0	0
t	$p_0 - p$	p	p

Totaltrycket ges alltså av $p_{\text{tot}} = p_0 - p + p + p = p_0 + p$ och reaktanttrycket av $p_A = p_0 - p = 2p_0 - p_{\text{tot}}$.

Vid de två temperaturerna fås

$$k_1 = -\frac{\ln(2 \times 7333 - 10533) - \ln 7333}{360} \approx 1.59273 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

$$k_2 = -\frac{\ln(2 \times 7333 - 11199) - \ln 7333}{120} \approx 6.24246 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Från Arrhenius logaritmerade ekvation kan nu aktiveringsenergin beräknas:

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{1/T_2 - 1/T_1} \approx \mathbf{178} \text{ kJ mol}^{-1}$$