

Tentamensskrivning i
FYSIKALISK KEMI Bt (Kurskod: KFK 162)

den 19/10 2010 kl 08.30 - 12.30

Observera!
Börja på nytt ark för varje ny deluppgift.

Tillåtna hjälpmedel

1. Miniräknare av valfri typ.
2. Utdelad Formelsamling och Föreläsninganteckningar. Dessa utskrivna sidor får kompletteras med egna handskrivna anteckningar.
3. Elfyma, Tefyma och andra gymnasietabeller, Physics Handbook, MAOL taulukot, Standard Mathematical Tables, Beta, Mathematics Handbook
4. Millimeterpapper (utdelas av skrivningsvakten vid behov).

Bedömningsgrunder

Varje tentamensuppgift ger maximalt 10p, totalt 40p. Eventuella bonuspoäng från inlämningsuppgifter adderas till poängen du fått på tentamen. För godkänt krävs sammanlagt 23 poäng (av 46 möjliga). För betygen 4 och 5 krävs 32 respektive 38 poäng.

För eventuella förfrågningar hänvisas till Björn Åkerman, mobil 0737342751

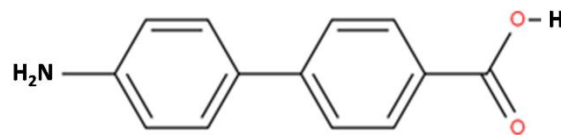
Lösningförslag till tentamen anslås på Bt:s anslagstavla den 19/10 em.

Betygslistan anslås på Bt:s anslagstavla senast den 26/10

Granskning av rättningen får ske den 27/10 14-15 i rum 5014 på Fysikalisk kemi.

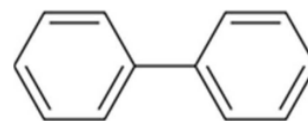
Tentamensresultatet inrapporteras till LADOK den 30/10

Den här tentan handlar om 4'-aminobifenyl-4-karboxyl syra (ABK).



1. (10p)

Grundstrukturen i ABK är bifenyyl (Figur 1). Tabell 1 ger termodynamiska data för bifenyyl.



Figur 1. Bifenyyl

Tabell 1a. Termodynamiska fasövergångs-data vid standardtillstånd

	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{fus}}^{\circ}$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Bifenyyl	18.8	54.6	48.0	91.0

Tabell 1b. Termodynamiska reaktions-data vid standardtillstånd och 298 K

	ΔH_f° (kJmol ⁻¹)	S_m° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Bifenyyl (s)	98	209
Bifenyyl (l)	116	263
Bensen(l)	49	173.3
H ₂ (g)	0	130.7

- Är bifenyyl fast eller flytande vid rumstemperatur (25°C)? (3p)
- Skissa ett p/T-fasdiagram för bifenyyl, utifrån trippelpunkten (93 Pa, 342K), kritiska punkten (35 bar, 780K) och normal smält- och kokpunkt. Tryck-axeln behöver inte vara skalenlig. (2p)
- Bifenyyl kan fås ur bensen enligt $2C_6H_6 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2$. Är reaktionen spontan vid 298K? (5p)

2. (10p)

När reaktionen $2C_6H_6 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2$ studerades vid ett antal temperaturer erhöles hastighetskonstanterna i Tabell 2a. Tabell 2b ger några egenskaper hos reaktanten bensen.

Tabell 2a. Hastighetskonstanten k för $2C_6H_6 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2$ vid olika temperaturer

T (K)	1170	1250	1350	1425	1480
k (M ⁻¹ s ⁻¹)	3461	10415	34194	74648	126420

Tabell 2b. Egenskaper hos bensen

T _m (K)	T _b (K)	σ (nm ²)	D (cm ² /s) [#]
278.6	353.3	0.9	1.8·10 ⁻⁵

[#] i flytande bensen

- Är reaktionen av första eller andra ordningen? Motivera ditt svar. (2p)
- Bestäm aktiveringsenergin för reaktionen. (5p)
- Beräkna k_{max} för reaktionen vid 1170K från data i Tabell 2b. Motivera ditt val av kollisionsmodell ! (2p)
- Är ditt k_{max} - värde vid 1170K föreligt med att reaktionen är aktiverad? (1p)

3. (10p)

- Uppskatta dipolmomentet för ABK vid pH 7. Då har amin-gruppen laddningen +1 och karboxyl-gruppen laddningen -1. Anta att laddningarna sitter på kväve-atomen respektive karboxyl-kolet och beräkna dipolmomentet utifrån avståndet mellan dessa atomer. (4p)

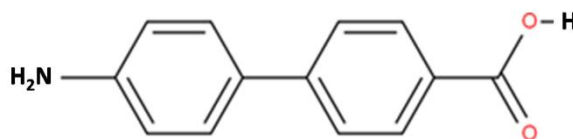
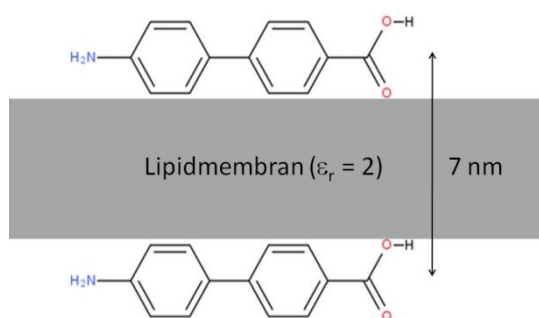


TABLE 2.4 Average and Actual Bond Lengths (pm)

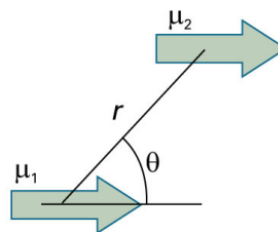
Bond	Average bond length	Molecule	Bond length
C—H	109	H ₂	74
C—C	154	N ₂	110
C=C	134	O ₂	121
C \cdots C*	139	F ₂	142
C≡C	120	Cl ₂	199
C—O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N—C	151		

*In benzene.

Figur 3a visar hur två ABK-molekyler adsorberat till varsin sida av ett lipid-membran.



Figur 3a



Figur 3b.

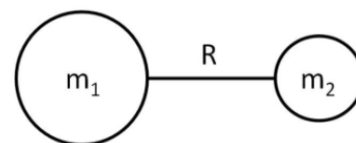
b) Beräkna energin för växelverkan mellan de två ABK-molekylerna genom membranet .

Växelverkansenergin mellan två parallella dipoler ges i formelsamlingen, där θ är vinkeln som definieras i figur 3b. (4p)

c) Är växelverkan i 3b) repulsiv eller attraktiv? Är växelverkansenergin stor eller liten jämfört med den typiska energin för värmerörelsen vid 37°C? (2p)

4. (10p)

Anta att ABK kan betraktas som en "hantelmolekyl" (Figur 4), där de två massorna m_1 och m_2 motsvarar de två bensenringarna med sin respektive substituent, och R är längden på CC-bindningen mellan de två bensenringarna. Fjäderkonstanten för sträckning av en enkel-bindning mellan två kolatomer är ungefär 1000 N/m.



Figur 4. Hantel-modell av ABK.

a) Utifrån modellen i Figur 4, kommer ABK absorbera IR-strålning? Vid vilken våglängd bör vibrationen i bindningen mellan de två fenyl-delarna i såfall absorbera? (5p)

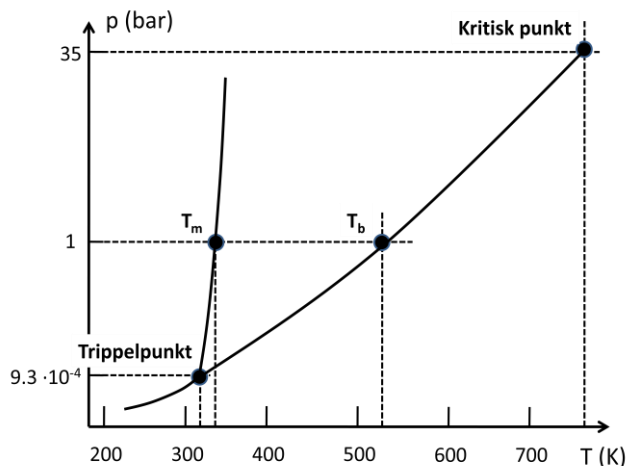
b) Vilken våglängd skulle du använda för att excitera ABK-molekylens rotation från den lägsta rotationsnivån till nästa högre om den roterar när den är (svagt) adsorberad till en yta. (5p)

Lösningförslag.

1.

a) $T_m = \Delta H_{\text{fus}}^\circ / \Delta S_{\text{fus}}^\circ = 18.8 \text{ kJmol}^{-1} / 54.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 344\text{K}$, så bifenyln är i fast form vid 298K.

b) I bar så är trippelpunkten (93 Pa, 342K) = $(9.3 \cdot 10^{-4} \text{ bar}, 342 \text{ K})$. Normala smältpunkten är (1bar, 344K) enligt uppgift a). Normala kokpunkten är (1 bar, 527K) ty $T_b = \Delta H_{\text{vap}}^\circ / \Delta S_{\text{vap}}^\circ = 48.0 \text{ kJmol}^{-1} / 91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 527 \text{ K}$. Nedan ges ett ungefärligt fasdiagram där tryck-axeln inte är skalendig.



c) Bifenyln är i fast form vid 298K ($T_m > 298\text{K}$), så relevanta reaktionen är $2\text{C}_6\text{H}_6(l) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}(s) + \text{H}_2(g)$.

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{10}(s)) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(g)) - 2\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(l)) = 98 + 0 - 2 \cdot 49 \text{ kJmol}^{-1} = 0 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{10}(s)) + S_m^\circ(\text{H}_2(g)) - 2S_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(l)) = 209 + 130.7 - 2 \cdot 173.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -6.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

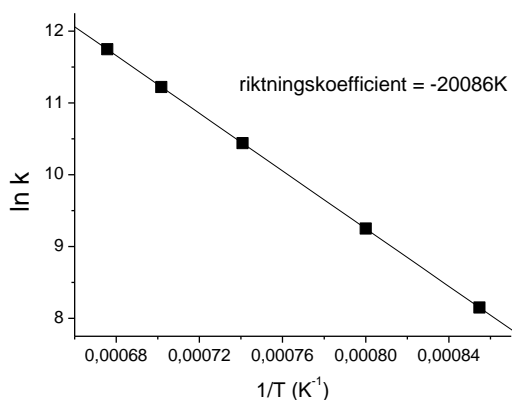
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 0 \text{ Jmol}^{-1} - 298\text{K} \cdot (-6.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) = 2.06 \text{ kJmol}^{-1} > 0, \text{ så ej spontan.}$$

2.

a) Att hastighetskonstanten k har enheten $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ visar att reaktionen är av andra ordningen.

b) Om en plot av $\ln k$ mot $1/T$ ger ett linjärt förhållande mellan datapunkterna kan aktiveringsenergin fås som $E_a = -R \cdot \text{riktningskoefficienten}$.

Plotten är linjär med riko = -20086K , så $E_a = -8.314 \text{ J/K/mol} \cdot (-20086 \text{ K}) = 167 \text{ kJ/mol}$



c) Kokpunkten för bensen är 353 K (Tabell 2b). Alla data i uppgift 2a) har mätts vid högre temperaturer än så, dvs reaktanten var en gas i dessa experiment. Avståndet mellan kollisionerna är då mycket större än molekylstorleken, så kollisionstvårrnittet $\sigma = 0.9 \text{ nm}^2$ är den relevanta parametern för beräkning av k_{max} (snarare än D som är relevant i flytande fas).

Enligt Fö13 är då $k_{\text{max}} = \sigma c_{\text{rel}} N_A$.

Enligt texten: $\sigma = 0.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$.

Enligt Fö 13: $c_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$. I reaktionen $2\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2$ har båda bensen-reaktanterna samma massa m , så $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = m^2 / 2m = m/2$, och då blir $c_{\text{rel}} = (16kT/\pi m)^{1/2}$. För bensen är $m = (6 \times 12.01 + 6 \times 1.0079) \text{ u} = 78.1074 \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} = 1.2971 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

Då blir $k_{\text{max}} = \sigma c_{\text{rel}} N_A = 0.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot (16 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1170 \text{ K} / \pi \cdot 1.2971 \cdot 10^{-25} \text{ kg})^{1/2} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4.3 \cdot 10^8 \text{ m}^3 / (\text{s} \cdot \text{mol}) = 4.3 \cdot 10^{11} \text{ liter} / (\text{s} \cdot \text{mol}) = 4.3 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

d) Beräknade $k_{\max} = 4.3 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ är (betydligt) högre än uppmätta $k = 3461 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, vilket förväntas om reaktionen bromsas av en aktiverings-barriär.

3.

a) Från Fö 4 är dipolmomentet för en diatomär molekyl $\mu = \delta \cdot R$ där δ är (den partiella) laddningen på vardera atomen och R avståndet mellan atomerna. Dipolmomentet för ABK kan då uppskattas som $\mu = e \cdot L$, ty vid pH7 har amingruppen den fulla laddningen $\delta = +1e$ och karboxyl-gruppen har också den fulla (negativa) laddningen $-\delta = -1e$. Avståndet L mellan kväve-atomen och karboxyl-kolet fås genom att lägga ihop bindingslängderna x längs långaxeln för ABK. Enligt Tabellen fås (från vänster till höger)

1. N-C: $x_1 = 151 \text{ pm}$

2. Bensen (där C-C = 139 pm): Första CC-bindningen lutar med 60 grader och bidrar med $139 \cos 60^\circ = 69.5 \text{ pm}$ längs långaxeln, den andra bindningen bidrar med hela sin längd 139 pm, och den tredje med 69.5 pm igen, så totalt sett är längden av en bensenring längs långaxeln $x_2 = 278 \text{ pm}$.

3. C-C enkelbindning: $x_3 = 154 \text{ pm}$

4. Andra bensenringen: $x_4 = x_2 = 278 \text{ pm}$

5. C-C enkelbindning: $x_5 = 154 \text{ pm}$

Tillsammans ger det $L = 151 + 278 + 154 + 278 + 154 = 1015 \text{ pm}$

Då blir dipolmomentet $\mu = \delta \cdot L = 1e \cdot 1015 \text{ pm} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1015 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 162 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$,

[eller $\mu = 162 \cdot 10^{-30} / 3.336 \cdot 10^{-30} = 48.7 \text{ D}$, vilket är en stark dipol även jämfört med vatten $\mu = 1.85 \text{ D}$]

b) Formelsamlingen ger att växelverkans-energin för dipol-dipol är

$$V(r) = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon r^3} (1 - 3\cos^2 \theta)$$

I det aktuella fallet (Figur 3a, 3b) är $\theta = 90^\circ$ (så $1 - 3\cos^2 \theta = 1$), $\mu_1 = \mu_2 = 162 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$, $r = 7 \text{ nm}$

och $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ där $\epsilon_r = 2$ för lipidmembranen enligt problemtexten. Då blir

$$V = (162 \cdot 10^{-30} \text{ Cm})^2 / [(4\pi \cdot 2 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \cdot (7 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3] = +3,44 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

c) Eftersom den beräknade energin V har positivt tecken så är växelverkan repulsiv, vilket stämmer med att de två ABK-dipolerna är orienterade så att minus-ändarna ligger mitt emot varandra, och plus-ändarna också. Den typiska värme-energin vid 37° C är $kT = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 310 \text{ K} = 4.3 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, vilket är ungefär 10 gånger större än den beräknade växelverkansenergin.

4.

a) En molekyl är IR-aktiv om någon av dess normal-moder leder till en ändring i molekylens dipol-moment. I modellen i Figur 4 har ABK bara en vibrationsmod, nämligen sträckningen av CC-bindningen mellan de två fenyl-grupperna (Det finns också en mod där fenyl-ringarna roterar relativt varandra men den bortser vi från). Sträcknings-vibration i C-C-bindningen kommer att vara IR-aktiv eftersom dipolmomentet ändras när avståndet mellan laddningarna på substituenterna (NH_2^+ och COO^-) ändras. (dvs när L ändras i **3**)

I modellen i Figur 4 är vibrationsenergin kvantiserad som för en diatomär molekyl (FS)

$$E_v = (v + 1/2) \cdot \hbar (k/m_{\text{eff}})^{1/2} \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

där $m_{\text{eff}} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ med $m_1 = m(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4) = (14.01 + 6 \cdot 12.01 + 6 \cdot 1.0079) \text{ u} = 92.12 \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} = 1.5296 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$, och $m_2 = m(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}) = (7 \cdot 12.01 + 5 \cdot 1.0079 + 2 \cdot 16.00) \text{ u} = 121.11 \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} = 2.011 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$.

Då blir $m_{\text{eff}} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1.5296 \cdot 10^{-25} \cdot 2.011 \cdot 10^{-25} / (1.5296 \cdot 10^{-25} + 2.011 \cdot 10^{-25}) = 0.869 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

Fjäderkonstanten är $k = 1000 \text{ N/m}$ enligt problemtexten.

Enligt Bohrs frekvensvillkor sker absorption då $hc/\lambda = \Delta E = E(v=1) - E(v=0) = \hbar (k/m_{\text{eff}})^{1/2}$ dvs

$$\lambda = hc / [\hbar (k/m_{\text{eff}})^{1/2}] = 2\pi c / (k/m_{\text{eff}})^{1/2} = 17.6 \text{ } \mu\text{m}$$

b) I modellen i Figur 4 är energin för 2D-rotation kvantiserad som för en diatomär molekyl (Fö 2) som rotations vibrationsenergin kvantiserad (FS)

$$E = m_j^2 \cdot \hbar^2 / 2I \quad \text{med } I = m_{\text{eff}} R^2$$

I vårt fall med ABK är $m_{\text{eff}} = 0.869 \cdot 10^{-25}$ kg enligt ovan och $R = \text{CC-bindning} = 154$ pm.

Enligt Bohrs frekvensvillkor sker absorption då $hc/\lambda = \Delta E = E(m_J=1) - E(m_J=0) = \hbar^2/2m_{\text{eff}}R^2$, dvs
 $\lambda = hc/[\hbar^2/2m_{\text{eff}}R^2] = 8c\pi^2 m_{\text{eff}} R^2/h = 7.4$ cm.