Tentamensskrivning i

**FYSIKALISK KEMI Bt (Kurskod: KFK 162)**

den 18/10 2011 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 Föreläsningsanteckningar. 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, 7723052

**Lösningsförslag** läggs ut på kurshemsidan den 18/10 em.

**Granskning av rättningen** får ske den 26/10 13-14 i rum 5014 på Fysikalisk kemi (vån5).

**Tentamensresultatet** inrapporteras till LADOK den 30/10

**1**. (10p)

a) Beräkna rGo och jämviktskonstanten för reaktionen N2O4(g) ↔ 2NO2(g) vid 298 K. Kvalitativt sett, är jämvikten förskjuten mot reaktant eller produkt vid 298K och standardtillstånd? (3p).

b) Är dissociationen av N2O4(g) spontan vid 298K om p(N2O4) = 0.8 bar och p(NO2) = 0.2 bar? (3p)

c) Koncentrationen av NO2 kan bestämmas med hjälp av absorptionsspektroskopi på två sätt.

Antigen utnyttjas att

i) NO2 har ett elektroniskt exciterat tillstånd (S1) som ligger 5.00·10-19 J över grundtillståndet (So)

eller att

ii) det finns en vibration i NO2 vid 1618 cm-1.

Vilka våglängder skulle du välja för koncentrationsbestämningen i de två fallen, och i vilken del av spektrat ligger motsvarande elektromagnetisk strålning? (3p)

d) Hur stämmer dina beräkningar i c) med eventuella färger du observerade under laborationen ”En gasjämvikts temperaturberoende” som handlade om reaktionen i a)? (1p)

**Data från kursboken** (25oC)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | M (g/mol) | fHo (kJ/mol) | fGo (kJ/mol) | Smo (J/K/mol) | Cp,mo (J/K/mol) |
| NO2(g) | 46.01 | +33.18 | +51.31 | 240.06 | 37.20 |
| N2O4(g) | 92.1 | +9.16 | +97.89 | 304.29 | 77.28 |

**2**. (10p)

Den enkelsträngade DNA-molekylen ***ss*** = AAAAGCTTTT har en bas-sekvens som gör att den associerar med sig själv och bildar den dubbelsträngade helixen ***ds***



enligt reaktionen 2***ss*** ↔ ***ds***

a) Associationen av ***ss*** till ***ds*** befanns vara av andra ordningen med avseende på ***ss*** och halveringstiden vid 34oC var 1.20s då startkoncentrationen var [**ss**]o = 7.45M. Beräkna hastighetskonstanten kf för associations-reaktionen vid denna temperatur. (3p)

b) Bakåtreaktionen då ***ds*** dissocierar till ***ss*** (hastighetskonstant kb) studerades också vid 34oC. Tabell 1 ger data för koncentrationen av ***ds*** (relativt startkoncentrationen [***ds***]o) efter olika tider efter det att dissociationen initierats. Visa att dissociationen av ***ds*** är en första ordningens reaktion och bestäm hastighetskonstanten kb vid 34oC. (4p)

|  |  |
| --- | --- |
| **tid (s)** | **[*ds*]/[*ds*]o** |
| 0 | 1 |
| 0.03 | 0.95456 |
| 0.18 | 0.76 |
| 0.34 | 0.55 |
| 0.43 | 0.5135 |
| 0.89 | 0.26 |
| 1.05 | 0.19 |

c) Beräkna jämviktskonstanten för den dubbelsträngade formen ***ds*** vid den aktuella temperaturen (34oC) och avgör om helixen är stabil vid denna temperatur. (3p)

**3**. (10p)

Antag att KB-salen har dimensionerna 10m x 5m x 3m och är fylld med luft som består av en ideal blandning av syrgas (21 molprocent) och kvävgas (79 molprocent) vid trycket 1 atm och temperaturen 25oC.

Tabellen ger fjäderkonstanten k och bindningslängden Re för O2 och N2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | k (N/m) | Re (pm) |
| O2 | 1176.8 | 120.75 |
| N2 | 2293.8 | 109.76 |

a) Beräkna blandningsentropin och motsvarande Gmix om luftmängden i KB tillverkas genom att blanda motsvarande mängder ren syrgas och kvävgas isotermt vid 25oC. (2p)

*Tips: Vad är Hmix ?*

b) Kurvorna i Figur 1 visar värmekapaciteten CV,m(T) för O2 och N2. Para ihop rätt kurva med rätt gas! (2p)

c) Använd ekvipartionsprincipen för att förklara de gränsvärden (streckade linjerna i Figur 1) som CV,m antar vid låga respektive höga temperaturer. (2p)

d) Hur mycket värme går åt för att värma luften i KB från 0oC till 20oC vid det konstanta trycket 1 atm? (4p)

*Tips: Motivera dina val av värmekapaciteter.*

**4**. (10p)

Bindningsordningen tas ofta som ett mått på en bindnings styrka och längd.

a) Beräkna bindningsordningen för de homodiatomära molekylena i Tabell 1. (3p)

b) Använd data i Tabell 1 för att göra två plottar av hur bidningslängd Re och bindningsenergi E beror på bindningsordningen. (Gör en ungefärlig plott på papper som du lämnar in! Uppgiften kräver ingen kurvanpassning) Förklara den huvudsakliga trenden i hur de två storheterna varierar med bindningsordningen. (3p)

c) Föreslå ett sätt att uppskatta felmarginalen i plotten i b)! (1p)

**Tabell 1.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Be2 | B2 | C2 | N2 | O2 | F2 | Ne2 |
| Re(pm) | 245 | 159 | 124 | 110 | 121 | 141 | 310 |
| E (kJ/mol) | 9 | 289 | 599 | 942 | 494 | 154 | 1 |

d) Undersök för molekylerna i Tabell 2 om de följer uppträdandet i plottarna i (b) eller inte, och föreslå en förklaring när det finns avvikelser! (3p)

**Tabell 2.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | O2+ | O2- | O22- | H2 | H2+ | He2+ | CO |
| Re(pm) | 112 | 135 | 149 | 74 | 106 | 108 | 113 |
| E (kJ/mol) | 643 | 395 | ------ | 457 | 268 | 241 | 1071 |

**Lösningsförslag.**

**1a.**

rGo = 2fGo (NO2 (g)) -fGo(N2O4(g)) = 2·51.31 - 97.89 = 4.73 kJ/mol

K = exp(-rGo /RT) = 0.148. Mest reaktant ty K < 1.

**1b.**

rGo = ΣJJ = 2(NO2 (g)) -(N2O4(g)) =

= 2[(NO2) + RTln(p(NO2)/po)] -[(N2O4) + RTln(p(N2O4)/po)]

= 2(NO2) - (N2O4) + RTln[(p(NO2)/po)2 / (p(N2O4)/po)] =

= rGo + RTln[p(NO2)2 / (p(N2O4)po)] = 4730 + 8.314·298·ln [0.22 / 0.8·1]

= 4730 -7422 = -2692 J/mol < 0.

Dissociationen är spontan.

**1c.**

Våglängden för en viss spektroskopisk övergång ges av Bohrs frekvensvillkor E = h = hc/ = hc

där  är frekvensen,  är våglängden och  = 1/ är vågtalet för den exciterande strålningen. Vi söker i de två fallen.

Med E = 5.00·10-19 J fås  = hc/E = 6.626·10-34 ·3·108/5.0·10-19 = 397 nm. Detta är i det UV/synliga området av spektrum.

Med 1618 cm-1 fås  = 1/ = 1/161800m-1 = 6.2m. Detta är i IR-området.

**1d.**

En våglängd på 397 nm betyder absorption av blått ljus, vilket förklarar den röd-bruna färgen hos NO2.

**2a.**

För andra ordnings association mellan två likadana reaktanter **ss** är halveringstiden

t1/2 = 1/(cok) där co är initialkoncentrationen av reaktanten och k är hastighetskonstanten. (se AdP s630 för härledning).

I vårt fall är det framåtreaktionen som är av denna associationstyp, så med k = kf får vi

kf = 1/(co t1/2) = 1/(1.20s·7.45·M) = 1.12·105 M-1s-1.

**2b.**



För en första ordningens dissociation av **ds** så är [ds]/[ds]o = e-kbt (se AdP s628 för härledning).

Logaritmering ger att

ln([ds]/[ds]o) = -kb t (\*)

Plotten i figuren visar att ln([ds]/ [ds]o) är en linjär funktion av tiden. Hastighetskonstanten kb = 1.55s-1 fås ur lutningen (kb = -lutningen enligt (\*))

**2c.**

Jämviktskonstanten ges av (AdP sid 632)

K = kf/kb = 1.12·105 M-1s-1 / 1.55s-1 = 7.2·105 M-1

Därmed blir

Go = -RTlnK = -8.314(273+34)ln(7.2·105 ) = - 34400 J < 0

ds-formen är alltså stabil (dess bildning är spontan), åtminstone under standardtillstånd som är [ds] = [ss]= co = 1M.

**3a.**

Totalvolymen i KB är 10x5x3m3 = 150m3. Antas idealgas så är totala substansmängden ntot = pV/RT = 101325(150)/8.314/298 = 6134mol, varav n(N2) = 4846 mol (79%) och n(O2)= 1288 mol (21%).

Molbråken är Xsyrgas = 0.21 och Xkvävgas = 0.79, så

Smix = (formelsamling) = -ntotR\*(XsyrgaslnXsyrgas + XkvävgaslnXkvävgas) =

= -6134mol\*8.314J/K/mol\*(0.21\*ln0.21 + 0.79\*ln0.79) = 26.1 kJ/K

Gmix = (formelsamling) = Hmix - TSmix = - TSmix ty Hmix = 0 (ideal blandning.).

Så Gmix = - 298K\*26.1 kJ/K = -7811 kJ

**3b.**

Temperaturberoendet i värmekapaciteten beror på molekylernas vibration (inte på rotation så bindningslängden är irrelevant). Högre fjäderkonstant k ger högre karaktäristisk vibrationstemperatur [Formelsamling: V = (h/2)(k/meff)1/2/k)]. Eftersom N2 har högre fjäderkonstant än O2 kommer V(N2) vara högre änV(O2). (Räknar man på det ärV(N2) = 3393 K medan ärV(O2) = 2274 K). Då kommer Cv öka långsammare för N2 än O2 med ökande temperatur, så det är kurva 2 som är N2.

**3c.**

Vid låga temperaturer bidrar bara translation (CvT = 3/2R per mol) och rotation (CvR = 2/2R per mol för linjära molekyler) eftersom vibrationerna inte kan exciteras vid låga T på grund av de stora energigapen. Då blir totala Cv = 5/2R per mol. Vid höga temperaturer bidrar också vibration med R per nornalmod. För en diatomär molekyl finns bara en vibrationsmod, så då blir totala Cv = 5/2R + R = 7/2R.

**3d.**

Det totala värmet är summan av att värma syrgasen och kvävgasen var för sig (eftersom vi antar idealgas) så q = q(N2) + q(O2).

Eftersom uppvärmningen sker vid konstant tryck så ges värmet av qP = H = CpT, där Cp = CV+ nR för idealgas (Formelsamlingen). Figur 1 visar att värmekapaciteten beror av temperaturen, men i intevallet 0oC-20oC är temperatur-effekten försumbar. Då är det OK att använda värdet vid låga temperaturer CV,m = 5/2R, dvs Cp,m = 5/2R + R = 7/2R för både N2 och O2.

De relevanta värmecapaciteterna för gaserna i KB är då

kvävgasen Cp(N2) = n(N2)Cp,m(N2) = 4846 mol\*7/2\*8.314 J/K/mol = 141013 J/K

syrgasen Cp(O2) = n(O2)Cp,m(O2) = 1288 mol\*7/2\*8.314 J/K/mol = 37480 J/K

Så med T = 20-0 = 20K blir totala värmemängden

q = q(N2) + q(O2) = 141013J/K\*20K + 37480J/K\*20K = 3.57 MJ.

**4a)**

Bindningsordningarna BO= (n-n\*)/2 beräknas mha AdP Fig 5.29 (O2 och dess joner, och F2, Ne2), resp Fig. 5.31 (övriga), och ges i tabellerna nedan. CO har 10 valenselektroner (samma som N2) så Fig. 5.31 användes.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Be2 | B2 | C2 | N2 | O2 | F2 | Ne2 |
| BO | 0 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | O2+ | O2- | O22- | H2 | H2+ | He2+ | CO |
| BO | 5/2 | 3/2 | 1 | 1 | 1/2 | 1/2 | 3 |

**4b)**

Plottarna nedan visar att för molekylerna i första tabellen (betecknade "andra raden" i figurerna) så ökar bindningsenergin och sjunker bindningslängden konsekvent med ökande BO. Detta beror på att ju fler bindande elektroner det finns desto mer energi tjänar atomerna på att bilda en molekyl, och desto större blir kraften som håller ihop atomerna så bindningen blir kortare.

**4c)**

Felmarginalerna i plottarna nedan har uppskattats från skillnaden i E och Re när det finns två molekylslag som har samma BO (dvs BO = 0, 1, 2).

**4d)**

Alla molekyler från Tabell 2 faller väl på kurvan som gjordes i del b), utom väte- och helium-molekylerna som avviker eftersom de får signifikant kortare bindningar och högre bindningsenergier (dvs värdena faller utanför felmarginalerna). Den bindande effekten per elektron förefaller vara större i första raden än i andra, vilket sannolikt beror på att atomerna är mindre och kan komma närmare varandra.

