

Tentamensskrivning i
FYSIKALISK KEMI Bt (Kurskod: KFK 162)

den 20/10 2009 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

Lösningsförslag till tentamen anslås på Bt:s anslagstavla den 20/10 em.

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

Granskning av rättningen får ske den 27/10 15-17 rum 5014 på Fysikalisk kemi.

Tentamensresultatet inrapporteras till LADOK den 30/10

Alla frågor handlar om vätehalogenerna HX, där X = F, Cl, Br eller I.

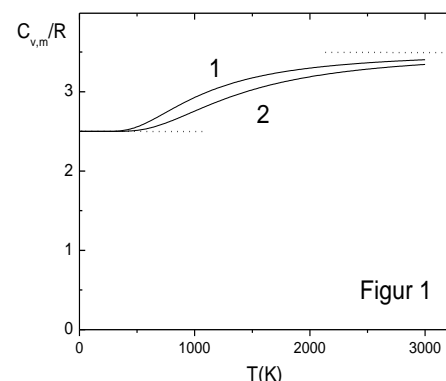
1. (10p).

a) Beräkna bindningslängd och fjäderkonstant för HCl och HI utifrån tabellens data på vågtalet för den mikrovågs-övergång som svarar mot $J = 0 \rightarrow J = 1$ och våglängden för absorptions-maximat i IR-området. (4p)

	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
HI	4.33	513
HCl	3.34	835

b) Kurvorna i Figur 1 visar $C_{V,m}(T)$ för HI och HCl. Para ihop rätt kurva med rätt vätehalogen. Förklara också de gränsvärden (streckade) som C_V antar vid låga och höga T. (3p)

c) I uppgift 4 kommer du använda HI(g) vid 60°C . Hur mycket energi går det åt att värma 1 liter HI-ånga (20°C , 1 atm) till 60°C vid konstant tryck? Kurvan för HI i Figur 1 kan approximeras med $C_{V,m} = A + BT$, där $A = 17.73 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ och $B = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ (3p).



2. (10p).

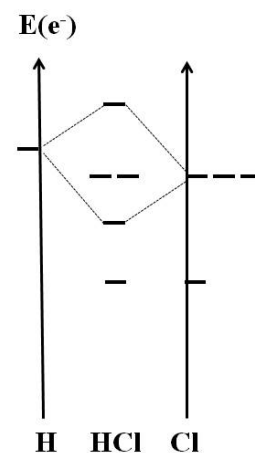
En LCAO-behandling av HCl gav MO-energinivåerna i Figur 2.

Den bindande MO har formen $\Psi_+ = 0.780 \cdot \text{AO}(\text{Cl}) + 0.626 \cdot \text{AO}(\text{H})$ och den antibindande MO är $\Psi_- = 0.626 \cdot \text{AO}(\text{Cl}) - 0.780 \cdot \text{AO}(\text{H})$, där AO är en atomorbital på respektive atom.

a) Använd Figur 2 för att visa valenselektron-konfigurationen för HCl. Vilken av de fyra AO på Cl användes för att bilda de bindande och antibindande MO? (3p)

b) Beräkna total-laddningarna (kärna + alla elektroner) på Cl och H i HCl-molekylen, och använd dem för att beräkna dipolmomentet för HCl (bindningslängden är 127.45 pm). (5p)

c) I ett försök att förbättra den LCAO-behandling som gav Figur 2 (här kallad MO-1) så gjordes en andra LCAO-behandling av HCl (MO-2) som använde både s- och p-orbitaler på Cl. Med MO-2 blev elektron-energin för HCl -186.30eV , MO-1 gav -185.80eV . Ger MO-1 eller MO-2 bäst beskrivning av elektronfördelningen i HCl? (2p)



Figur 2

3. (10p)

De två plottar som efterfrågas i den här uppgiften skall lämnas in på papper, men behöver inte vara noggrannare än att de visar de trender du diskuterar.

a) Beräkna kokpunkterna (T_b) för de fyra vätehalogenerna utifrån data i tabellen. (4p)

	$\Delta H_f^\circ(g)$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ(l)$ (kJ/mol)	$S_m^\circ(g)$ (J/Kmol)	$S_m^\circ(l)$ (J/Kmol)
HF	-271	-301,2	173,8	69,7
HCl	-92,3	-107,4	186,9	107,0
HBr	-36,4	-52,7	198,7	118,4
HI	26,48	6,68	206,6	122,7

b) Undersök hur kokpunkterna förändras när du rör dig nedåt i periodiska systemet, genom att plotta T_b -värdena i ordningen HF, HCl, HBr och HI. Beskriv de trender du ser, och förklara dem med hjälp av intermolekylär växelverkan! (3p)

Tips: I både gas- och vätska bildar HX intakta molekyler (i motsats till vattenlösning där $HX(aq)$ dissocierar till H^+/X^-).

c) Undersök om det råder ett linjärt samband i en plott av T_b mot ΔH_{vap}° . Beskriv eventuella avvikelser och förklara varför de uppkommer genom att använda intermolekylär växelverkan. (3p)

4. (10p) Den här uppgiften handlar om substitutions-reaktionen



när den sker i vatten vid 60°C .

a) Vilka två reaktionsordningar är tänkbara för denna reaktionstyp? Uteslut en av dem med hjälp av följande data vid 60°C . (1p)

Om startkoncentrationerna var $[\text{I}^-]_0 = [\text{1-kloro-etan}]_0 = 0.2 \text{ M}$ så var halveringstiden 27.7h,

Om startkoncentrationerna var $[\text{I}^-]_0 = [\text{1-kloro-etan}]_0 = 1.0 \text{ M}$ så var halveringstiden 5.58h.

b) Beräkna hastighetskonstanten för reaktion (1) vid 60°C utifrån data i 4a). (2p)

c) Är reaktionen (1) aktiverad eller kollisionskontrollerad? I vatten vid 60°C är $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ för jodidjonerna och $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ för 1-kloro-etan. (3p)

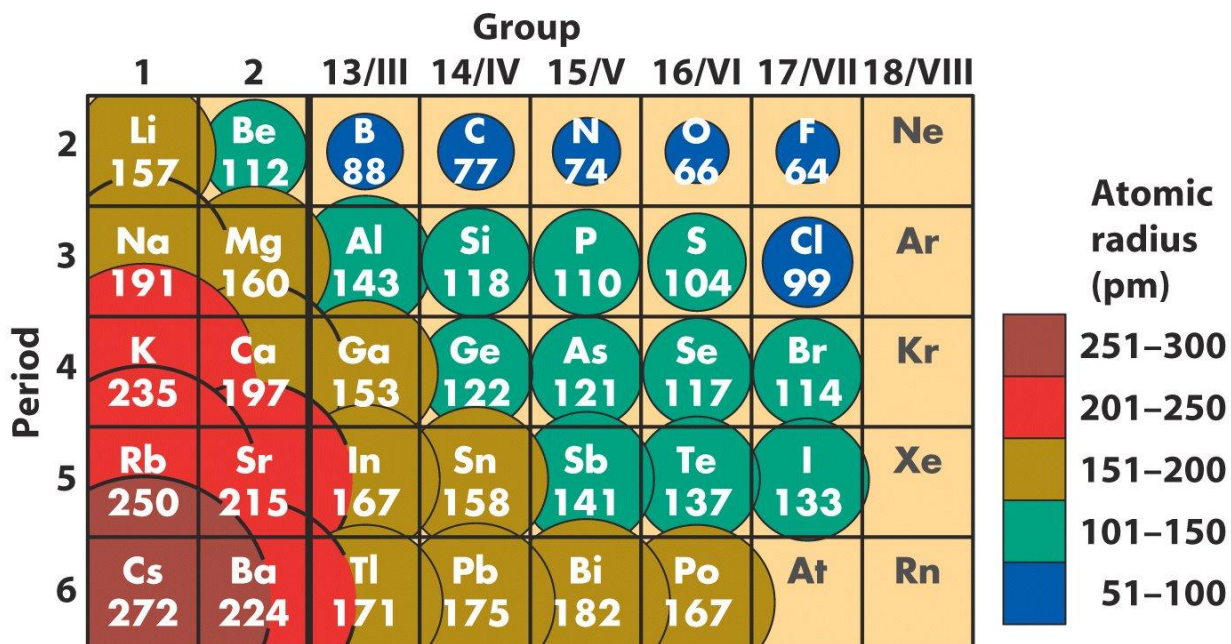
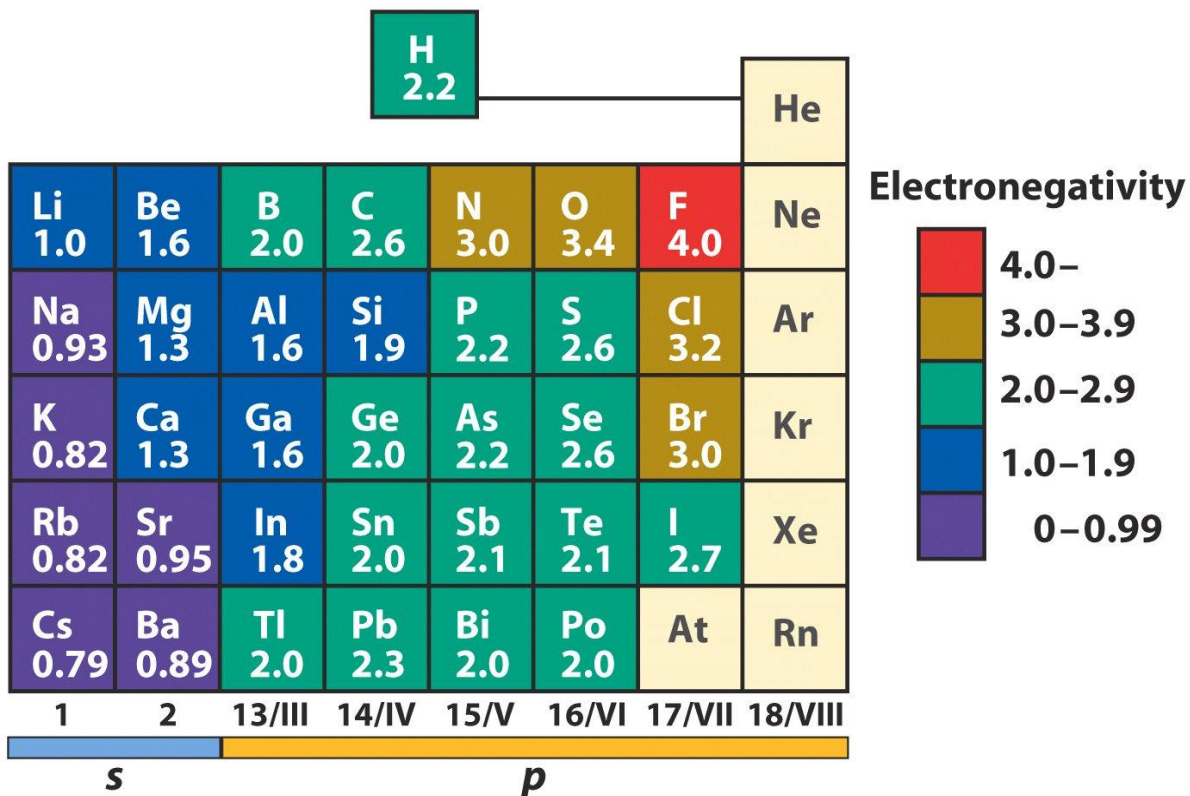
Tips: Antag rimligavärden på reaktanternas storlek.

d) I ett visst fall startades reaktion (1) genom att 1 liter lösning av jodid-joner (lösning **J**) blandades med 1 liter lösning av 1-kloro-etan (lösning **K**). Lösning **J** bereddes vid 60°C genom att HI(g) med partialtrycket 0.1 bar fick lösa sig i 1 liter vatten. Lösning **K** bereddes på analogt sätt genom att 1 liter vatten fick stå i kontakt med 1-kloro-etan(g) med partialtrycket 0.1 bar vid 60°C .

Beräkna den initiala reaktions-hastigheten vid 60°C då lösningarna **J** och **K** just blandats. (4p)

	K_H (M/bar)
HI	0.25
1-kloro-etan	0.08

(i vatten; 60°C)



		Group							
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
Period	2	Li 58	Be ²⁺ 27	B ³⁺ 12	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133	Ne
	3	Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 53	Si	P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar
	4	K ⁺ 138	Ca ²⁺ 100	Ga ³⁺ 62	Ge	As ³⁻ 222	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196	Kr
	5	Rb ⁺ 149	Sr ²⁺ 116	In ³⁺ 72	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220	Xe
	6	Cs ⁺ 170	Ba ²⁺ 136	Tl ³⁺ 88	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ionic radius (pm)

- 201–250
- 151–200
- 101–150
- 51–100
- 1–50

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···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=O	120		

*In benzene.

Lösningförslag

Uppgift 1.

1a) IR är vibration, mikrovågor rotation. I båda fallen behövs $m_{\text{eff}} = m_X \cdot m_H / (m_X + m_H) / N_A$.
För HCl är $m_{\text{eff}} = 35.45 \cdot 1.008 / (35.45 + 1.008) \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.628 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.
För HI är $m_{\text{eff}} = 126.90 \cdot 1.008 / (126.90 + 1.008) \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

IR: $hc/\lambda = \Delta E_{\text{vib}} = E_1 - E_0 = (h/2\pi)(k/m_{\text{eff}})^{1/2}$, dvs $k = (2\pi c/\lambda)^2 \cdot m_{\text{eff}}$

För HCl: $k = (2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 / 3.34 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 1.628 \cdot 10^{-27} = 518 \text{ N/m}$

För HI: $k = (2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 / 4.33 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} = 315 \text{ N/m}$

Mikrovågor: $hc\tilde{\nu} = \Delta E_{\text{rot}} = E_1 - E_0 = 1(1+1)h^2/2I - 0(0+1)h^2/2I = h^2/I$, dvs $I = (h/c\tilde{\nu})$. Med $I = m_{\text{eff}}R^2$ fås
 $R = (h/c\tilde{\nu} m_{\text{eff}})^{1/2}$

För HCl: $R = (6.626 \cdot 10^{-34} / 3 \cdot 10^8 / 8350 / 1.628 \cdot 10^{-27})^{1/2} = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.27 \text{ \AA}$.

För HI: $R = (6.626 \cdot 10^{-34} / 3 \cdot 10^8 / 51300 / 1.661 \cdot 10^{-27})^{1/2} = 1.61 \text{ \AA}$.

1b) Det är vibrationen som gör C_V temperaturberoende, så vätehalogenen med lägst karaktäristisk vibrationstemperatur θ_V motsvarar den kurva som ökar snabbast med ökande T.

$\theta_V = hv/k = hc/\lambda k$

För HCl: $\theta_V = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 3.34 \cdot 10^{-6} / 1.38 \cdot 10^{-23} = 4312 \text{ K}$

För HI: $\theta_V = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 4.33 \cdot 10^{-6} / 1.38 \cdot 10^{-23} = 3326 \text{ K}$

Kurva 1 är alltså HI.

1c)

$q = q_p = \Delta H = \int C_p(T) dT = \int n C_{V,m}(T) + nR dT = n \int [A + R + BT] dT =$
 $= n[(A+R)(T_f - T_i) + B(T_f^2/2 - T_i^2/2)]$

Med $T_i = 293 \text{ K}$ och $T_f = 333 \text{ K}$,

och $n = p_i V_i / (RT_i) = 101325 \text{ Nm}^{-2} \cdot 0.001 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}) = 0.0416 \text{ mol}$

fås

$q = 0.0416 \text{ mol} \cdot [(17.73 + 8.314) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (333 - 293) \text{ K} + 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ JK}^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot (333^2/2 - 293^2/2) \text{ K}^2] = 45.8 \text{ J}$

Uppgift 2.

2a) HCl innehåller 8 valenselektroner. Enligt Pauli-principen hamnar två av dem i den bindande MO, övriga sex sitter i de ickebindande MO $3s(\text{Cl})$, $3p_x(\text{Cl})$ och $3p_y(\text{Cl})$. På Cl användes $3p_z$, där z är molekylaxeln.

2b) Klor: Kärnladdningen är +17. De 10 icke-valenselektroner (jmf Ne) sitter på Cl, och de 6 valenselektronerna som är ickebindande sitter också på klor (jmf Lewis-strukturen). Dessutom bidrar var och en av de bindande elektronerna med andelen $0.780^2 e$ till laddningen på Cl. Alltså blir $q_{\text{tot}}(\text{Cl}) = +17 - (10 + 6 + 2 \cdot 0.780^2) e = -0.216 e$.

Väte: Kärnladdningen är +1. Antalet icke-valenselektroner är noll och det finns inga icke-bindande valenselektroner. Varje bindande elektron bidrar med andelen $0.626^2 e$ till laddningen på H. Alltså blir $q_{\text{tot}}(\text{H}) = +1 - (0 + 0 + 2 \cdot 0.626^2) e = +0.216 e$.

Dipolmomentet är $\mu = \delta \cdot R$ där $+\delta$ är del-laddningen på H och $-\delta$ på Cl ($\delta = 0.216 e$) och R är bindningslängden. Då blir $\mu = 0.216 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 127.45 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 4.41 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 1.32 \text{ D}$ (1D = $3.335 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$)

2c) Enligt variationsprincipen är den bästa beskrivningen den som ger lägst elektronenergi, dvs MO-2.

Uppgift 3.

3a)

$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{g}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{l})$

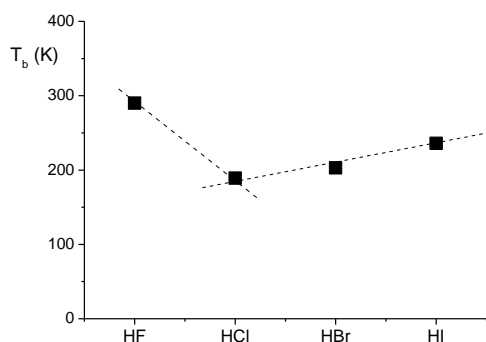
$$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} = S_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) - S_{\text{m}}^{\circ}(\text{l})$$

$$T_{\text{b}} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} / \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$$

Resultaten finns i tabellen.

	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}(\text{l})$ (J/Kmol)	T_{b} (K)	μ (D)
HF	30,2	104,1	290	1.8
HCl	15,1	79,9	189	1.0
HBr	16,3	80,3	203	0.8
HI	19,8	83,9	236	0.5

3b) Figur L1 visar att kokpunkten för HX tenderar att öka när man rör sig nedåt i periodiska systemet (åt höger i figuren), men också att den första vätehalogenen HF helt klart bryter detta mönster.



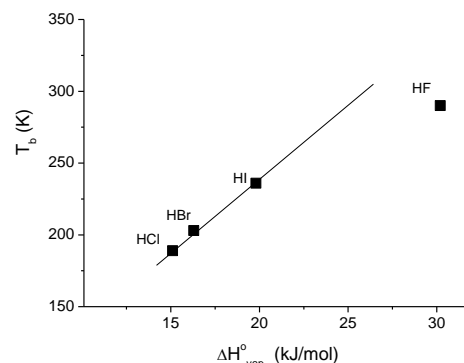
Figur L1

Eftersom HX inte dissocierar så finns inga joner i vätskefasen, och därmed är väte-bindning, dipol-dipol och London de tre viktiga typerna av växelverkan i både HX(g) och HX(l).

Att kokpunkten för HX generellt ökar när man rör sig åt höger i Figur L1 visar att de intermolekylära krafterna blir starkare nedåt i halogen-gruppen. Att HF bryter trenden beror på att bara denna väte-halid kan vätebinda vilket ger ovanligt hög kokpunkt för HF eftersom vätebindning är den starkaste av de tre typerna av intermolekylär vxv. För de andra HX minskar dipolmomentet i ordningen HCl, HBr och HI (där $\mu = \Delta\chi$ D; se tabellen) så dipol-dipol-växelverkan kan inte förklara varför kokpunkten konsekvent ökar i samma ordning. En trolig orsak till den ökade kokpunktens-trenden är då att London-vxv ökar nedåt i perioden, vilket är rimligt eftersom X i HX innehåller allt fler elektroner.

3c) Kokpunkten för HCl, HBr och HI är ungefärligt proportionell mot $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (se Figur L2), men kokpunkten för HF är lägre än vad man kan förvänta sig från dess värde på $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$.

Kokpunkten beror dock inte bara på $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ ty $T_{\text{b}} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} / \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$. Det avvikande (låga) värdet på T_{b} för HF beror på att $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ är högre än för de andra HX (se Tabellen). Den ovanligt stora förångningsentropin för HF beror i sin tur på att vätebindningarna låser upp molekylerna i HF(l) så att entropi-ökningen vid förångningen till HF(g) blir större än vad Troutons regel (QMC s494) förutspår. För enkla (icke-vätebindande) vätskor säger Troutons regel att $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} \approx 85 \text{ J/K/mol}$, vilket stämmer hyfsast bra för de icke vätebindande vätehaliderna HCl, HBr och HI. (se Tabellen igen).



Uppgift 4.

4a) Nukleofil substitution är antingen S_N1 (första ordningen) eller S_N2 (andra). Eftersom halveringstiderna beror på begynnelsekoncentrationerna så kan (1) inte vara av första ordningen. Alltså måste (1) vara av andra ordningen, som förväntat eftersom substratet är en primär alkylhalid (för vilken S_N2 dominerar).

4b) För en andra ordningens reaktion där startkoncentrationerna av reaktanterna båda är $[A]_0$ så är $t_{1/2} = 1/(k[A]_0)$, dvs $k = 1/[A]_0 t_{1/2}$.

I första fallet blir $k = 1/(0.2M \cdot 27.7 \cdot 3600s) = 5.01 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$, och i andra fallet blir $k = 1/(1M \cdot 5.58 \cdot 3600s) = 4.98 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$. Den experimentella hastighetskonstanten medelvärderas till $k_{exp} = 5.0 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$.

4c) Antag att $R(I) = 220$ pm och $R(1\text{-kloro-etan}) = 300$ pm (uppskattad utifrån tabell-data på jon-radier och bindningslängder) så fås

$k_d = 4\pi(R_A + R_B)(D_A + D_B)N_A = 4\pi(220 \cdot 10^{-12} + 300 \cdot 10^{-12})(2 \cdot 10^{-11} + 1 \cdot 10^{-10}) 6.02 \cdot 10^{23} = 4.72 \cdot 10^5 m^3 s^{-1} mol^{-1} = 4.72 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$. Den experimentella hastighetskonstanten ($5 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$) är mycket lägre än den teoretiskt maximala ($4.72 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$) så reaktionen har en avsevärd aktiveringsbarriär.

4d). Henrys lag: $s = K_H \cdot p$

$[I] = (HI \text{ är fullständigt dissocierad i vatten}) = [HI] = s = 0.25M/bar \cdot 0.1bar = 0.025M$.

$[1\text{-kloro-etan}] = 0.08M/bar \cdot 0.1bar = 0.008M$

Initialhastigheten blir

$v = k_{exp}[I]_0 \cdot [1\text{-kloro-etan}]_0 = \{\text{utspädning vid blandning}\} = k_{exp}[I]/2 \cdot [1\text{-kloro-etan}]/2$
 $= 5 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1} \cdot 0.025M/2 \cdot 0.008M/2 = 5 \cdot 10^{-9} Ms^{-1}$