
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2009/2010 Academic Session

November 2009

KFE 331 – Special Topics in Physical Chemistry
[Tajuk Khusus dalam Kimia Fizik]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of TEN pages of printed material before you begin the examination.

Instructions:

Answer any **FIVE** (5) questions.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

If a candidate answers more than five questions, only the answers to the first five questions in the answer sheet will be graded.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

...2/-

Answer any **FIVE** questions.

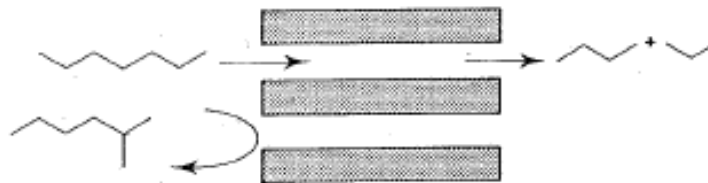
1. A comprehensive knowledge of the modes of migration of sorbate molecules within zeolite crystals is an important part of industrial applications of zeolite as drying agents, selective sorbents and catalysts.

(a) Discuss that the cation and water sittings in any zeolite framework are a function of temperature, water contents, cation type and Si : Al ratio.

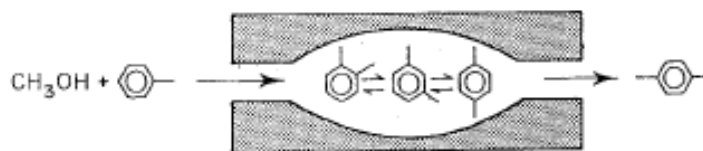
(10 marks)

(b) The following diagrams show reactant and product shape selectivities of zeolite. Explain and discuss the role of cations in controlling pore size.

(i) Reactant of selected shape in zeolite channels-rejection of branched chain hydrocarbons.

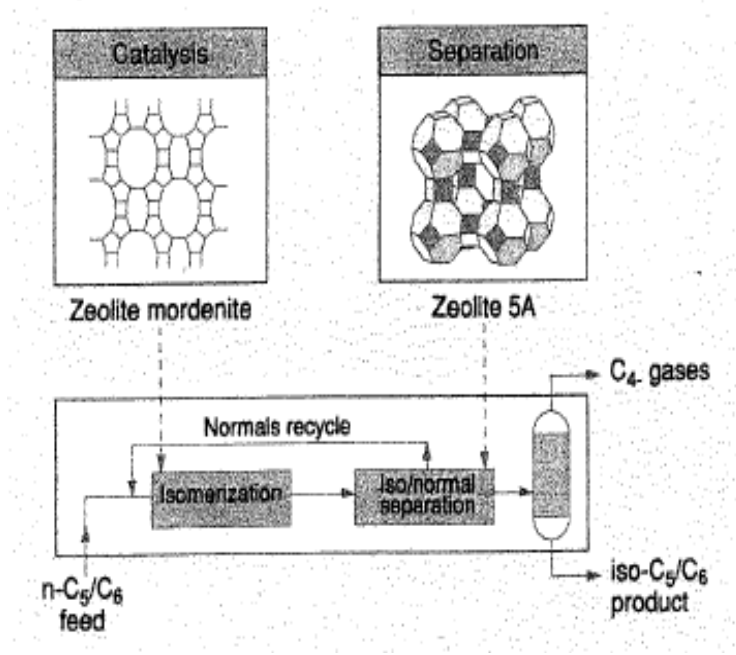


(ii) Product of selected shape (*p*-xylene) diffuses out of the channels.



(10 marks)

2. The following diagram shows a complete conversion of *n*-paraffin to *iso*-paraffin.



Courtesy of Shell / UOP

- (a) Describe the catalytic aspect of the conversion process. (10 marks)
- (b) Briefly explain the whole separation process based on zeolite 5A. (10 marks)
3. Zeolite has a unique structure and the ability to catalyze, exchange or absorb substances.
- (a) Explain the net negative charge within the symmetrical voids that hold the cations. (5 marks)
- (b) Describe and discuss the attributes that make zeolites an important catalyst. (10 marks)
- (c) Explain and discuss, briefly the role of acidity in the catalytic activity of zeolite.

4. Schrödinger equation is a basic equation in quantum chemistry from which the energy and other physical properties for different chemical and physical systems can be calculated.
- (a) Write the time-dependent and time-independent Schrödinger equations.
(4 marks)
- (b) Why the Schrödinger equation for multi electron systems can't be solved?
(4 marks)
- (c) Compare the two main approximation methods for solving the Schrödinger equation.
(6 marks)
- (d) Compare the Hartree and Hartree-Fock methods in: wave function, Hamiltonian operator and the total energy.
(6 marks)
5. Hückel method is one of the approximation methods. It can be used to treat aromatic and unsaturated hydrocarbons such as benzene and ethylene molecules.
- (a) Why this method can't be used to treat saturated molecules like ethane?
(4 marks)
- (b) Explain the approximations used in this method.
(4 marks)
- (c) Write the wave function, secular determinant by using the symbols $(x, 0, 1)$, the energy levels and calculate the total energy for allyl radical ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^\bullet$)
(12 marks)

6. To run any quantum chemistry calculation, the type of the basis sets need to be specified after selecting the method of calculation.
- (a) Define the basis sets and explain its importance. (4 marks)
 - (b) Write and compare with examples the three types of basis sets. (4 marks)
 - (c) Calculate the number of basis function and the number of GTO of the benzene molecule with: STO-3G, 3-21G, 6-311G, 6-311+G, 6-311G(d) and 6-311+G(d,p) basis sets. (12 marks)
7. (a) Molecular mechanics is the second branch of theoretical chemistry. Explain the force field energy and define each energy function. (4 marks)
- (b) Define the semi-empirical methods, density functional theory and configuration interaction methods. Explain the performance, applications and the duration of calculations of these methods. (6 marks)
- (c) Z-matrix is part of the input file for running any quantum chemistry job. Write the Z-matrix for the cyclobutadiene molecule by using the estimated bond lengths and angles. (10 marks)

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.

Jawab hanya **LIMA** soalan.

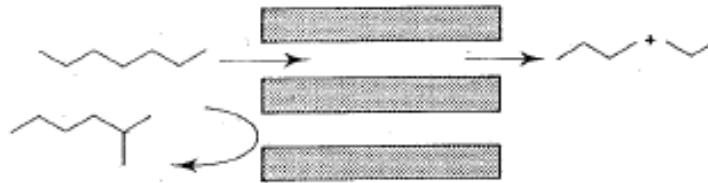
3. Pengetahuan meluas mod penghijrahan molekul zat tererap di dalam hablur zeolit adalah bahagian terpenting aplikasi industri bagi zeolit sebagai agen pengeringan, pengerap terpilih dan pemangkinan.

(a) Bincangkan kedudukan kation dan air di dalam sebarang kerangka zeolit adalah fungsi suhu, kandungan air, jenis kation dan nisbah Si : Al.

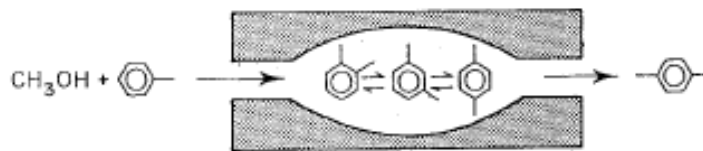
(10 markah)

(b) Gambarajah berikut menunjukkan zat dan hasil tindak balas bentuk terpilih bagi zeolit. Jelas dan bincangkan peranan kation dalam mengawal saiz liang.

(i) Bentuk terpilih zat tindak balas di dalam saluran zeolit-penyinkingiran rantai hidrokarban bercabang.

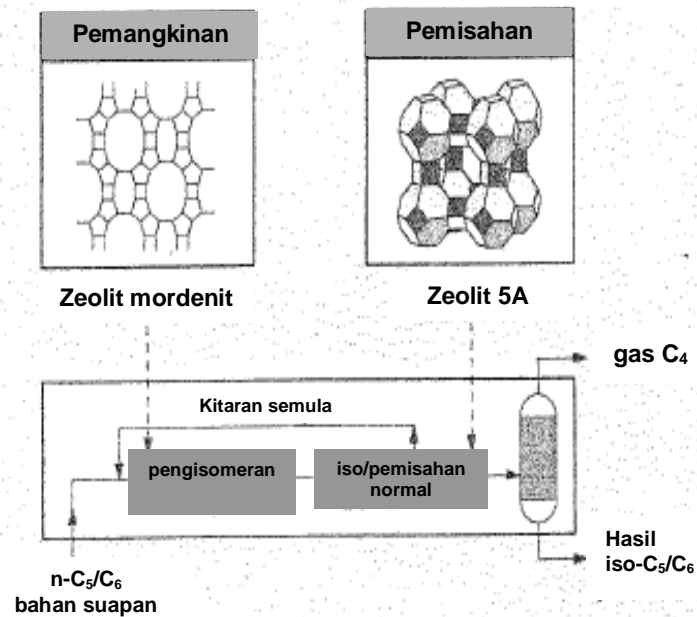


(ii) Bentuk terpilih hasil (*p*-xilena) membaur keluar dari saluran.



(10 markah)

2. Gambarajah menunjukkan penukaran lengkap *n*-paraffina kepada *iso*-paraffina.



Ehsan dari Shell / UOP

(a) Jelaskan aspek pemangkinan untuk proses penukaran tersebut. (10 markah)

(b) Jelaskan secara ringkas keseluruhan proses pemisahan berdasarkan zeolit 5A. (10 markah)

3. Zeolit mempunyai struktur yang unik dan berkebolehan untuk memangkin, penukaran atau menyerap bahan.

(a) Jelaskan jumlah cas negatif bersih didalam gelonggong simetri yang memegang kation. (5 markah)

(b) Jelas dan bincangkan apakah faktor yang menjurus kepada kepentingan zeolit sebagai mangkin. (10 markah)

- (c) Jelas dan bincangkan secara ringkas peranan keasidan dalam aktiviti pemangkinan zeolit.
(5 markah)
4. Persamaan Schrödinger adalah persamaan asas kimia kuantum yang digunakan untuk mengira tenaga dan sifat fizik lain untuk sistem kimia dan fizik.
- (e) Tuliskan persamaan Schrödinger bersandarkan masa dan tak-bersandarkan masa.
(4 markah)
- (f) Kenapa kita tidak boleh selesaikan persamaan Schrödinger untuk sistem multi-elektron?
(4 markah)
- (g) Bandingkan di antara dua kaedah penghampiran untuk penyelesaian persamaan Schrödinger.
(6 markah)
- (h) Bandingkan di antara kaedah Hartree dan Hartree-Fock di dalam : fungsi gelombang, operator Hamiltonian dan jumlah tenaga.
(6 markah)
7. Kaedah Hückel adalah salah satu daripada kaedah penghampiran. Ia digunakan untuk mengolah hidrokarbon aromatik dan tak tepu seperti benzena dan molekul etilena.
- (d) Mengapakah kaedah ini tidak boleh digunakan untuk mengolah molekul tepu seperti etana?
(4 markah)
- (e) Jelaskan penghampiran yang digunakan dalam kaedah ini.
(4 markah)
- (f) Tuliskan fungsi gelombang, penentu sekular menggunakan simbol $(x,0,1)$, paras tenaga dan kirakan jumlah tenaga untuk radikal alil $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^\bullet)$.
(12 markah)

8. Untuk melakukan sebarang pengiraan kimia kuantum, jenis set asas yang digunakan perlu ditentukan selepas kaedah pengiraan di pilih.
- (a) Takrifkan set basis dan jelaskan kepentingannya. (4 markah)
 - (b) Tulis dan bandingkan berserta contoh tiga jenis set basis. (4 markah)
 - (c) Kirakan bilangan fungsi asas dan nombor GTO bagi molekul benzena dengan: STO-3G, 3-21G, 6-311G, 6-311+G, 6-311G(d) and 6-311+G(d,p) set basis. (12 markah)
7. (a) Mekanik molekul adalah cabang kedua bagi kimia teori. Jelaskan tenaga medan daya dan takrifkan setiap fungsi tenaga. (4 markah)
- (b) Takrifkan kaedah semi-empirik, teori fungsi ketumpatan dan kaedah interaksi konfigurasi. Jelaskan prestasi, aplikasi dan tempoh pengiraan bagi kaedah tersebut. (6 markah)
 - (c) Z-matrik adalah sebahagian dari fail input yang digunakan untuk menjalankan kerja kimia kuantum. Tulis Z-matrik untuk molekul siklobutadiena menggunakan anggaran panjang ikatan dan sudut. (10 markah)