UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
Academic Session 2008/2009

April/May 2009

KFT 131 – Physical Chemistry I
[Kimia Fizik I]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of **TWENTY SIX** printed pages before you begin the examination.

Instructions:-

PART A (40 marks), comprising 25 multiple-choice questions (MCQ), **has to be answered within 1 hour of the examination on the OMR forms provided. The completed OMR forms will be collected 1 hour after the commencement of the examination.**

PART B (60 marks), consists of essay-type questions. Answer any **THREE** questions only, beginning the answer to each question on a new page.

You may answer either in Bahasa Malaysia or in English.

Ensure that your OMR form is complete [with your index number, course code, answers to the questions] Use only a 2B pencil on your OMR form.

Submit the answer scripts and question paper to the invigilator before you leave the examination hall at the end of the examination.

Appendix: Fundamental constants in physical chemistry

…2/-

PART B

This section has FOUR questions.
Answer any THREE questions.

1. (a) For a van der Waals gas, the compressibility factor is given by

$$Z = \frac{1}{(1-b/V_m)} - \frac{a}{RTV_m}$$

(i) Using the above equation, show that for a given gas, the initial slope of Z versus P graph is:

$$\lim_{P \to O} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\left[\text{Given : Expansion for } \frac{1}{(1-b/V_m)} \text{ is } \frac{1}{(1-x)} = 1 + x + x^2 + x^3 ... \text{ for } |x| < 1\right]$$

(ii) Calculate the initial slopes for NH_3 and H_2 at 700 K, then sketch their Z versus P curves on the same graph. Determine which intermolecular forces are dominant in each case.

[Given: NH_3 : a = 4.225 dm^6 bar mol^{-2} and b = 0.0371 dm^3 mol^{-1}.
H_2 : a = 0.2452 dm^6 bar mol^{-2} and b = 0.0265 dm^3 mol^{-1}]

(10 marks)

(b) An equal number of moles of H_2 and Cl_2 are mixed and held at 298 K and a total pressure of 1 bar. Calculate the frequencies of collisions between H_2 and Cl_2, ($z_b(c)$ and $z_c(b)$). Then determine the mean free path for H_2 in the mixture.

[Given: $d(H_2)$ = 0.272 nm ; $d(Cl_2)$ = 0.544 nm]

(7 marks)

(c) Prove that the viscosity of a gas is independent of pressure but is proportional to $M^{½}$. Give an equation that relates diffusion coefficient with viscosity.

(3 marks)

…11/-

2. The following mechanism is proposed for the decomposition of acetaldehyde, CH_3CHO.

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO \qquad E_1$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO \qquad E_2$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CO + CH_4 \qquad E_3$$

$$2CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6 \qquad E_4$$

(The CHO reacts to form minor amounts of various species).

(a) Identify the initiation, propagation, and termination steps.

(3 marks)

(b) Write the overall reaction, neglecting minor products formed in initiation and termination steps.

(2 marks)

(c) Show that the rate of formation of methane, CH_4, is

$$r = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

where k is a constant.

(10 marks)

(d) Calculate the activation energy for the overall reaction.

(5 marks)

3. (a) The following rate constants, k, were obtained for the thermal decomposition of malonic acid at various temperatures:

T / °C	153.6	143.5	136.4	133.6	125.9
k x 10^3 / s^{-1}	1.083	0.410	0.208	0.160	0.0763

Determine the energy of activation, E_a, and the pre-exponential factor, A, for this reaction.

(10 marks)

(b) Determine ΔH and ΔU for the following reaction at 500 K:

$$CO\ (g) + H_2O\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$

Given the following data:

Substance	C_p / J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta_f H_{298}$ / kJ mol^{-1}
CO	29.12	-110.5
H_2O	33.58	-241.8
CO_2	37.11	-393.5
H_2	29.89	0.0

(10 marks)

4. The van der Waals equation of state for gases is

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

where a and b are the van der Waals constants. One mole of N_2 gas obeying the van der Waals equation expands isothermally from 0.400 to 0.800 L at 300 K. Calculate q, ΔU, w and ΔH in kJ for the process.

Given: $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$a = 1.35 \times 10^6\ cm^6\ atm\ mol^{-2}$; $b = 38.6\ cm^3\ mol^{-1}$

(20 marks)

TERJEMAHAN

Arahan:

BAHAGIAN A (40 markah, mengandungi 25 soalan objektif (MCQ), **perlu dijawab dalam masa 1 jam pertama di dalam borang jawapan OMR yang disediakan. Borang OMR akan dikutip 1 jam selepas peperiksaan bermula.**

BAHAGIAN B (60 markah), mengandungi soalan bertulis. Jawab **TIGA** soalan sahaja. Jawab setiap soalan di muka surat yang baru.

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

Pastikan borang OMR diisi dengan lengkap [nombor angka giliran, kod kursus, jawapan]. Gunakan hanya pensil 2B bagi borang OMR.

Sila serahkan buku jawapan dan kertas soalan ini kepada pengawas sebelum anda keluar dari dewan peperiksaan.

Lampiran: Pemalar asas dalam kimia fizik.

BAHAGIAN B

Bahagian ini mengandungi EMPAT soalan.
Jawab sebarang TIGA soalan.

1. (a) Bagi suatu gas van der Waals, faktor ketermampatannya diberi sebagai:

$$Z = \frac{1}{(1-b/V_m)} - \frac{a}{RTV_m}$$

(ii) Dengan menggunakan persamaan tersebut, tunjukkan bahawa bagi suatu gas, kecerunan awal bagi graf Z melawan P adalah :

$$\lim_{P \to O} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\left[\text{Diberi : Huraian bagi } \frac{1}{(1-b/V_m)} \text{ ialah } \frac{1}{(1-x)} = 1 + x + x^2 + x^3 ... \text{ bagi } |x| < 1\right]$$

(ii) Hitung kecerunan awal bagi NH_3 dan H_2 pada 700 K, kemudian lakarkan keluk Z melawan P bagi kedua-duanya dalam graf yang sama. Tentukan daya-daya antaramolekul mana yang dominan dalam setiap kes.

[Diberi: NH_3, a = 4.225 dm^6 bar mol^{-2} dan b = 0.0371 dm^3 mol^{-1}.
H_2, a = 0.2452 dm^6 bar mol^{-2} dan b = 0.0265 dm^3 mol^{-1}]

(10 markah)

(b) H_2 dan Cl_2 dengan bilangan mol yang sama telah dicampurkan dan disimpan pada 298 K dengan jumlah tekanan 1 bar. Kirakan frekuensi perlanggaran antara H_2 dan Cl_2 ($z_b(c)$ dan $z_c(b)$). Kemudian tentukan laluan bebas min bagi H_2 dalam campuran tersebut.

[Diberi: $d(H_2)$ = 0.272 nm ; $d(Cl_2)$ = 0.544 nm]

(7 markah)

(c) Buktikan bahawa kelikatan gas tidak bergantung kepada tekanan tetapi berkadar terus dengan $M^{½}$. Berikan satu persamaan yang menghubungkan pekali pembauran dengan kelikatan.

(3 markah)

…24/-

2. Mekanisme berikut dicadangkan untuk penguraian asetadehid, CH_3CHO.

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO \qquad E_1$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO \qquad E_2$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CO + CH_4 \qquad E_3$$

$$2CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6 \qquad E_4$$

(CHO bertindak balas untuk membentukkan jumlah kecil bagi beberapa spesies).

(a) Kenalpastikan langkah pemulaan, perambatan dan pengakhiran bagi mekanisme ini.

(3 markah)

(b) Tuliskan tindak balas keseluruhan dengan mengabaikan hasil kecil yang dibentukkan dalam langkah pemulaan dan pengakhiran.

(2 markah)

(c) Tunjukkan bahawa kadar pembentukan metana, CH_4, ialah

$$r = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

dengan k ialah satu pemalar.

(10 markah)

(d) Kiralah tenaga pengaktifan bagi tindak balas keseluruhan.

(5 markah)

3. (a) Pemalar kadar, k, yang berikut diperoleh untuk penguraian termal asid malonik pada beberapa suhu.

T / °C	153.6	143.5	136.4	133.6	125.9
$k \times 10^3 / s^{-1}$	1.083	0.410	0.208	0.160	0.0763

Tentukan tenaga pengaktifan, E_a, dan faktor pra-eksponen, A, untuk tindak balas itu.

(10 markah)

…25/-

(c) Tentukan ΔH dan ΔU bagi tindak balas berikut pada 500 K:

$$CO\ (g) + H_2O\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$

Diberikan data berikut::

Sebatian	C_p / J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta_f H_{298}$ / kJ mol^{-1}
CO	29.12	-110.5
H_2O	33.58	-241.8
CO_2	37.11	-393.5
H_2	29.89	0.0

(10 markah)

4. Persamaan keadaan van der Waals bagi gas adalah

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

dengan a dan b adalah pemalar van der Waals. Satu mol gas N_2 yang mematuhi persamaan van der Waals mengembang secara isotermal daripada 0.400 hingga 0.800 L pada 300 K. Kirakan q, ΔU, w dan ΔH dalam unit kJ bagi proses ini.

Diberikan: $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$a = 1.35 \times 10^6$ cm^6 atm mol^{-2}; $b = 38.6$ cm^3 mol^{-1}

(20 markah)

-oooOooo-