UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
2010/2011 Academic Session

April/May 2011

KFT 232 – Physical Chemistry II
[Kimia Fizik II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

Instructions:

Answer any **FIVE** (5) questions with at least **ONE** question from Part B.

Answer each question on a new page.

You may answer 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.

Appendix: Fundamental constants in physical chemistry.

PART A

Answer not more than **FOUR** questions.

1. (a) The molar heat capacity of one mole of an ideal gas is given by $\overline{C_P}$ = a + bT + cT^2 where a, b and c are constants. The gas was heated from 300 to 500 K at constant pressure.

(i) Calculate w, q, ΔU and ΔH as a function of a, b and c for this process.

(ii) If the process is an isochoric reversible process, calculate ΔU, q and w.

(10 marks)

(b) According to Joule-Thomson experiment, show that

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\overline{C_P}\ \mu_{JT}$$

where μ_{JT} is the Joule-Thomson coefficient. Calculate ΔH if 1.0 mol of CO_2 gas was compressed from 0 to 100 atm at 300 K, given that

μ_{JT} / K atm^{-1} = 1.107 – 2.28 x 10^{-3} P, and,

$\overline{C_P}$ / J K^{-1} mol^{-1} = 26.0 + 43.5 x 10^{-3} T – 148.3 x 10^{-7} T^2.

(10 marks)

2. (a) For the chemical reaction, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, the enthalpy and the free energy changes are -184.4 and -62.0 kJ mol^{-1}, respectively, at 298 K. Calculate the free energy change at 500 K and show whether the reaction is spontaneous at this temperature by using Gibbs-Helmholtz equation.

(8 marks)

(b) Derive the following equations:

(i) $$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T^2$$

(ii) $$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

(12 marks)

3. (a) What are the values of the entropy change for the reversible cooling of 1.0 mol of $O_2(g)$ from 298 K to $O_2(l)$ at 90.19 K? Given that $\Delta_{vap}H = 6.82$ kJ mol^{-1} at 90.19 K and $\overline{C_P} = (7/2)$ R

(8 marks)

(b) For the liquid – gas phase equilibrium, derive the Clausius-Clapeyron equation shown below,

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Calculate the heat of vaporization and the vapour pressure of propene at 225 K from the following experimental data for the propene vapour pressure at different temperatures.

T/K	150	200	250	300
P/Torr	3.82	198	2074	10040

(12 marks)

4. (a) Consider a Carnot engine, represented in the figure below, operating between 500 and 0˚ C using 1 mol of an ideal monatomic gas. If $V_1 = 0.01$ m^3 and $V_2 = 0.1$ m^3, calculate:

(i) V_3 and V_4.
(ii) q, w, and ΔU for each step.
(iii) q, w and ΔU for the overall process, and,
(iv) the efficiency of the engine.

(10 marks)

(b) At 30 °C and 1 atm, the molar volume of a solution mixture consisting of benzene and cyclohexane is expressed by the following equation:

$$V_m = 109.4 - 16.8\,X_B - 2.64\,X_B^2$$

where V_m is the average molar volume of solution ($cm^3\ mol^{-1}$) and X_B is the mole fraction of benzene. Determine:

(i) The partial molar volumes of benzene and cyclohexane when the mixture contains 0.6 mole fraction of benzene.

(ii) The volume of solution consisting of 5 mol of pure liquid benzene and 3 mol of pure liquid cyclohexane.

(10 marks)

5. (a) Ethanol and methanol form a very nearly ideal solution. The vapour pressure of methanol is 88.7 Torr and that of ethanol is 44.5 Torr at 20 °C.

(i) Calculate the mole fraction of methanol and ethanol in a solution obtained by mixing 100 g of each.

(ii) Calculate the partial pressure and the total vapour pressure.

(iii) Calculate the mole fraction of methanol in the vapour.

(10 marks)

(b) The fugacity for a van der Waals gas is given by

$$\ln f = \ln\left(\frac{nRT}{V - nb}\right) + \frac{nb}{V - nb} - \frac{2an}{RTV}$$

At what pressure is the standard state of argon if a = 1.363 atm $dm^6\ mol^{-2}$ and b = 0.03219 $dm^3\ mol^{-1}$?

(10 marks)

PART B
Answer at least **ONE** question.

6 (a) The solubility, S, for the sparingly soluble salt, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in the presence of various concentrations of KNO_3, m, was obtained at 25 ^oC.

S x 10^5/mol kg^{-1}	2.900	3.308	3.586	4.080
m x 10^4/mol kg^{-1}	0	5	10	20

Calculate the solubility product of the salt and the mean ionic activity coefficients of the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions at each concentration. Compare these mean ionic activity coefficients with the values calculated by using the Debye-Hückel limiting law.

Given: Debye-Hückel constant, A = 0.5091 $kg^{½}$ $mol^{-½}$

(12 marks)

(b) The rates of ionic reactions in solution are proportional to the concentrations of activated complexes. Derive an equation relating the logarithm of the rate constant to the ionic strength and the charge numbers, Z_A and Z_B, of the ions, A and B, respectively.

(8 marks)

7. (a) Consider the following cell with transference at 25 ^oC:

(i) Derive an expression for the emf of this cell with transference.

(ii) Calculate the emf of this cell at 25 ^oC, if the transference number of Na^+ ion is 0.40 for NaCl solutions and the mean ionic activity coefficients for 0.1 m and 0.001 m NaCl solutions are 0.60 and 1.0, respectively.

(iii) Calculate the emf of this cell without transference.

(12 marks)

(b) The emf of the cell

Pt | H_2(g, 1atm)| HCl (aq, 0.100 m) | AgCl(s) | Ag(s)

measured between 0 and 90 ^{o}C is as follow:

$E/V = 0.35510 + 0.3422 \times 10^{-4}T - 3.2347 \times 10^{-6} T^2$

where T is the temperature in ^{o}C. Write the cell reaction and calculate ΔG, ΔH and ΔS for the cell reaction at 50 ^{o}C.

(8 marks)

APPENDIX

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
School of Chemical Sciences

General data and fundamental constants

Quantity	Symbol	Value	Power of ten	Units
Speed of light	c	2.99792458	10^{8}	m s^{-1}
Elementary charge	e	1.602176	10^{-19}	C
Faraday constant	$F=N_Ae$	9.64853	10^{4}	C mol^{-1}
Boltzmann constant	k	1.38065	10^{-23}	J K^{-1}
Gas constant	$R=N_Ak$	8.31447		J K^{-1} mol^{-1}
		8.31447	10^{-2}	L bar K^{-1} mol^{-1}
		8.20574	10^{-2}	L atm K^{-1} mol^{-1}
		6.23637	10	LTorr K^{-1} mol^{-1}
Planck constant	h	6.62608	10^{-34}	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1.05457	10^{-34}	J s
Avogadro constant	N_A	6.02214	10^{23}	mol^{-1}
Standard acceleration of free fall	g	9.80665		m s^{-2}

Conversion factors		Useful relation	Unit relations	
1 eV	1.60218 x 10^{-19} J 96.485 kJ mol^{-1}	2.303 RT/F = 0.0591 V at 25 ^{o}C	Energy	1 J = 1 kg m^2 s^{-2} = 1 A V s
	8065.5 cm^{-1}		Force	1 N = 1 kg m s^{-2}
1 cal 1 atm	4.184 J 101.325 kPa 760 Torr		Pressure	1 Pa = 1 N m^{-2} = 1 kg m^{-1} s^{-2} = 1 J m^{-3}
1 cm^{-1}	1.9864 x 10^{-23} J		Charge	1 C = 1 A s
1 Å 1 L atm	10^{-10} m 101.325 J		Potential difference	1 V = 1 J C^{-1} = 1 kg m^2 s^{-3} A^{-1}

Atomic Weights

Al	26.98	C	12.01	Fe	55.85	P	30.97
Sb	121.76	Cs	132.92	Kr	83.80	K	39.098
Ar	39.95	Cl	35.45	Pb	207.2	Ag	107.87
As	74.92	Cr	51.996	Li	6.941	Na	22.99
Ba	137.33	Co	58.93	Mg	24.31	S	32.066
Be	9.012	Cu	63.55	Mn	54.94	Sn	118.71
Bi	208.98	F	18.998	Hg	200.59	W	183.84
B	10.81	Au	196.97	Ne	20.18	Xe	131.29
Br	79.90	He	4.002	Ni	58.69	Zn	65.39
Cd	112.41	H	1.008	N	14.01		
Ca	40.078	I	126.90	O	15.999		

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **LIMA** (5) soalan sahaja dengan sekurang-kurangnya **SATU** soalan daripada Bahagian B.

Jawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

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.

Lampiran: Pemalar asas dalam kimia fizik.

BAHAGIAN A
Jawab tidak lebih daripada **EMPAT** soalan.

1. (a) Muatan haba molar bagi satu mol gas unggul ialah $\overline{C_P} = a + bT + cT^2$ dengan a, b dan c adalah pemalar.

Gas ini dipanaskan daripada 300 kepada 500 K pada tekanan tetap.

(i) Kirakan w, q, ΔU dan ΔH sebagai satu fungsi a, b dan c untuk proses ini.

(ii) Jika proses ini ialah proses berbalik isokorik, kirakan ΔU, q dan w.

(10 markah)

(b) Mengikut eksperimen Joule-Thomson, tunjukkan bahawa

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\overline{C_P}\ \mu_{JT}$$

dengan μ_{JT} ialah pekali Joule-Thomson. Kirakan perubahan entalpi jika 1.0 mol gas CO_2 dimampatkan daripada 0 kepada 100 atm pada 300 K. Diberikan:

μ_{JT} / K atm^{-1} = 1.107 – 2.28 x 10^{-3} P, dan,

$\overline{C_P}$ / J K^{-1} mol^{-1} = 26.0 + 43.5 x 10^{-3} T – 148.3 x 10^{-7} T^2.

(10 markah)

2. (a) Bagi tindak balas kimia, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
Perubahan entalpi dan tenaga bebas masing-masing ialah -184.4 dan - 62.0 kJ mol^{-1} pada 298 K. Kirakan perubahan tenaga bebas pada 500 K dan tunjukkan sama ada tindak balas spontan atau tidak pada suhu ini dengan menggunakan persamaan Gibbs-Helmholtz .

(8 markah)

(b) Terbitkan persamaan yang berikut:

(i) $$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T^2$$

(ii) $$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

(12 markah)

3. (a) Apakah nilai perubahan entropi untuk penyejukan berbalik bagi 1.0 mol O_2(g) daripada 298 K kepada O_2(C) pada 90.19 K?
Diberi : $\Delta_{wap}H$ = 6.82 kJ mol^{-1} pada 90.19 K dan $\overline{C_P}$ = (7/2) R

(8 markah)

(b) Bagi keseimbangan fasa gas-cecair, terbitkan persaman Clausius-Clapeyron yang ditunjukkan berikut:

$$\frac{dlnP}{dT} = \frac{\Delta_{wap}H}{RT^2}$$

Kirakan haba pengwapan dan tekanan wap propena pada 225 K daripada data eksperimen yang berikut untuk tekanan wap propena pada suhu yang berbeza:

T/K	150	200	250	300
P/Torr	3.82	198	2074	10040

(12 markah)

4. (a) Pertimbangkan satu enjin Carnot yang beroperasi antara 500 dan 0 ˚C dengan menggunakan 1 mol gas unggul monatom. Jika V_1 = 0.01 m^3 dan V_2 = 0.1 m^3, kirakan

(i) V_3 dan V_4
(ii) q, w, dan ΔU untuk setiap langkah
(iii) q, w dan ΔU untuk proses keseluruhan dan
(iv) kecekapan enjin.

(10 markah)

(b) Pada 30 °C dan 1 atm, isipadu molar bagi campuran larutan mengandungi benzene dan sikloheksana diungkapkan dengan persamaan yang berikut:

$$V_m = 109.4 - 16.8\,X_B - 2.64\,X_B^2$$

dengan V_m ialah isipadu molar purata bagi larutan ($cm^3\ mol^{-1}$) dan X_B ialah pecahan mol benzena. Tentukan:

(i) Isipadu molar separa benzena dan sikloheksana apabila campuran mengandungi 0.6 pecahan mol benzena

(ii) Isipadu larutan mengandungi 5 mol cecair benzena tulen dan 3 mol cecair sikloheksana tulen.

(10 markah)

5. (a) Etanol dan metanol membentukkan larutan yang amat menghampiri unggul. Tekanan wap metanol ialah 88.7 Torr dan yang bagi etanol ialah 44.5 Torr pada 20 °C.

(i) Kirakan pecahan mol metanol dan etanol di dalam satu larutan yang diperoleh dengan mencampurkan 100 g setiap satu.

(ii) Kirakan tekanan pecahan dan tekanan wap total.

(iii) Kirakan pecahan mol metanol di dalam wap.

(10 markah)

(b) Fugasiti bagi satu gas van der Waals diberi dengan

$$\ln f = \ln\left(\frac{nRT}{V - nb}\right) + \frac{nb}{V - nb} - \frac{2an}{RTV}$$

Pada apakah tekanan adalah keadaan piawai bagi argon jika a = 1.363 atm $dm^6\ mol^{-2}$ dan b = 0.03219 $dm^3\ mol^{-1}$?

(10 markah)

BAHAGIAN B
Jawab sekurang-kurangnya **SATU** soalan.

6. (a) Keterlarutan, S, bagi garam yang terlarut dengan sedikit, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ dalam kehadiran pelbagai kepekatan KNO_3, m, diperoleh pada 25 ^oC.

S x 10^5/mol kg^{-1}	2.900	3.308	3.586	4.080
m x 10^4/mol kg^{-1}	0	5	10	20

Kirakan hasil darab keterlarutan garam dan pekali keaktifan ion min bagi ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ dan $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pada setiap kepekatan. Bandingkan pekali keaktifan ion min ini dengan nilai yang dikira daripada hukum penghadan Debye-Hückel.

Diberi: Pemalar Debye-Hückel, A = 0.5091 $kg^{½}$ $mol^{-½}$

(12 markah)

(b) Kadar tindak balas ion di dalam larutan berkadar dengan kepekatan kompleks yang diaktifkan. Terbitkan satu persamaan yang berhubung logaritma pemalar kadar kepada kekuatan ion dan bilangan cas, Z_A dan Z_B, masing-masing bagi ion A dan B.

(8 markah)

7. (a) Pertimbangkan sel dengan pindahan pada 25 ^oC:

(i) Terbitkan satu ungkapan emf bagi sel dengan pindahan.

(ii) Kirakan emf sel ini pada 25 ^oC, jika nombor pindahan bagi ion Na^+ ialah 0.40 untuk larutan NaCl dan pekali keaktifan ion min bagi 0.1 m dan 0.001 m larutan NaCl masing-masing ialah 0.60 dan 1.0.

(iii) Kirakan emf bagi sel ini tanpa pindahan.

(12 markah)

(b) Emf sel

Pt | H_2(g, 1atm)| HCl (ak, 0.100 m) | AgCl(p) | Ag(p)

yang telah disukat di antara 0 dan 90 ^oC ialah seperti berikut:

$E/V = 0.35510 + 0.3422 \times 10^{-4}T - 3.2347 \times 10^{-6} T^2$

T ialah suhu dalam ^oC. Tulislah tindak balas sel keseluruhan dan kirakan ΔG, ΔH and ΔS bagi tindak balas sel pada 50 ^oC.

(8 markah)