

Fysische Chemie en Kinetiek 2007-2008

Deeltentamen 01 **23 januari 2008, 14-17 uur**

Naam:

Studentnummer:

Dit is de enige originele versie van jouw tentamen. Het bevat dit voorblad en de opgaven. Waar nodig word je verwezen naar BlackBoard voor additionele digitale bestanden.

Gebruik kladpapier om jouw antwoord uit te werken alvorens de essentiële berekeningen, waarden, schetsen of redenering over te nemen op dit origineel.

Lever alleen het origineel in bij de docent. Digitale bestanden lever je in via de DROPBOX in BlackBoard.

SUCCES!

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3
/20	/30	/40

Totaal:

/90

Eindcijfer:

OPGAVE 1 KINETISCHE THEORIE VAN GASSEN (20 punten totaal)

De Maxwellvergelijking geeft de snelheidsverdeling van moleculen in de gasfase.

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right) v^2 e^{\left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right)}$$

In een *hydrogen fuel cell* (HFC) worden H₂ en O₂ bij 80 °C en 1 atmosfeer aan verschillende zijden van een polymeer membraan toegelaten. De gassen reageren aan platina katalysatoren die aan beide zijden van het membraan zijn aangebracht op een elektrisch geleidende drager.

- a) (2 punten) Wat zijn de inherente aannames in de kinetische theorie van gassen?
- b) (4 punten) Gebruik Maple of Excel om de snelheidsverdelingen van H₂ en O₂ gezamenlijk in één grafiek weer te geven bij de inlaattemperatuur van de HFC.
Stuur de Excel of Maple file op via de DROPBOX in BlackBoard met jouw naam als filenaam.
- c) (2 punten) Gebruik Maple om aan te tonen dat de de meest waarschijnlijke snelheid (*most probable speed*, v_{mp}) gelijk is aan $\sqrt{(2RT/M)}$.
Stuur de Maple file op via de DROPBOX in BlackBoard met jouw naam als filenaam.

De gemiddelde snelheid (*average speed*, v_{ave}) van moleculen wordt gegeven door $\sqrt{(8RT/\pi M)}$. De *root mean squared speed*, v_{rms} , wordt gegeven door $\sqrt{(3RT/M)}$.

- d) (4 punten) Bereken de *gemiddelde snelheid* en de *bijbehorende kinetische energie* van H₂ en O₂ bij 80 C. Waarom zijn de kinetische energieën niet gelijk aan elkaar? Bij welke snelheid is dat wel het geval?

Als beide gastoevoeren worden kortgesloten ontstaat een H₂/O₂ gasmengsel van 1:1 bij een totale druk van 1 atmosfeer.

- e) (4 punten) Bereken bij deze omstandigheden de botsingsfrequentie van een H₂ molecuul met O₂ moleculen. Kies een logische botsingscross sectie.
 $\sigma(\text{H}_2) = 0.27 \text{ nm}^2$, $\sigma(\text{O}_2) = 0.40 \text{ nm}^2$

$$z_{12} = \left(\frac{P_2 N_A}{RT} \right) \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{0.5}$$

- f) (4 punten) Bereken de gemiddelde vrije weglengte voor een H₂ molecuul onder deze omstandigheden.

$$\lambda = \frac{v_{ave}}{z_{11} + z_{12}}$$

OPGAVE 2 MENGSELS/ELECTROLYTEN (30 punten totaal)

- a) (2 punten) Wat is een ideaal mengsel?
- b) (2 punten) Waarom is de Gibbs vrije energie van een ideaal mengsel lager dan van de afzonderlijke componenten?
- c) (2 punten) Waarom zijn elektrolyten geen ideale mengsels?
- d) (4 punten) Een ideale oplossing bij 298 K bestaat uit de vluchtige vloeistoffen A en B, waarbij de $P^*_A = 120$ Torr en $P^*_B = 44.8$ Torr. Als we druk verlagen van 450 Torr, zien we voor het eerst een dampfase ontstaan bij een druk van 68.5 Torr. Bereken fraktie van A in het mengsel, x_A .
- e) (4 punten) We beschouwen de “conventional” Gibbs vrije vormingsenergieën van een serie halogeniden, d.w.z. fluoride, chloride, bromide en iodide, in water. Uitgaande van de vormingsenergie uit de bijbehorende twee-atomige moleculen, geef aan uit welke drie bijdrages de vormingsenergie bestaat. Wat wordt bedoeld met “conventional”?

- f) (4 punten) De Gibbs vrije vormingsenergieën zijn:
 Fluoride: -278.8 kJ/mol
 Chloride: -131.2 kJ/mol
 Bromide: -104.0 kJ/mol
 Iodide: -51.6 kJ/mol
 Beredeneer op grond van je antwoord bij e) de achtergrond van deze trend. Hoe stemt dit overeen met de vergelijking van Born voor de solvatatie energie van een ion? Welke aanname moet je maken om deze trend te interpreteren op grond van de Born vergelijking?
- g) (4 punten) Van de bovenstaande vier ionen heeft fluoride een negatieve “conventional” vormingsentropie, en de andere drie een positieve “conventional” vormingsentropie. Geef aan wat dit betekent en waarom dit zo zou zijn.
- h) (4 punten) Waarom voorspelt de Debye-Hückel theorie voor alle vier de ionen dezelfde afhankelijkheid van de activiteitscoëfficiënten van de ionsterkte? Op grond van de “extended” Debye-Hückel theorie, voorspel welke van de vier halogeniden de laagste activiteitscoëfficiënt zou bereiken voordat de $\ln \gamma_{\pm}$ vs. \sqrt{I} curve afbuigt en een positieve helling krijgt?
- i) (4 punten) Bereken de Debye-Hückel screening lengte voor een 0.001 M NaCl oplossing in water bij 298 K. [$k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K, $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹; $e=F/N_A$ (F =Faraday constante=96485 C mol⁻¹; neem voor de dielektrische constante van water 78.5]

$$\kappa^2 = e^2 N_A c \left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)$$

OPGAVE 3 ELEKTROCHEMIE/MASSA TRANSPORT (40 punten totaal)

Een zilver elektrode met oppervlak van 0.03 cm^2 is geplaatst in een oplossing van 10^{-3} M AgNO_3 in 1 M KNO_3 . (Stel voor het gemak activiteitscoëfficiënten gelijk aan 1.) De potentiaal van deze zilver elektrode wordt gevarieerd en gemeten t.o.v. een verzadigde calomel elektrode (SCE, saturated calomel elektrode). De SCE heeft een constante elektrode potentiaal t.o.v. de normaal waterstof elektrode (NHE) van $+0.268 \text{ V}$. De standaard evenwichtspotentiaal van de $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ halfreactie is 0.818 V vs. NHE. De *stroom* door de zilver elektrode wordt gemeten als functie van de potentiaal. De gemeten data staan in onderstaande tabel.

E/V (vs.SCE)	$i/\mu A$
0.077	-9.65
0.136	-9.65
0.195	-9.64
0.255	-9.55
0.314	-8.69
0.373	0.00
0.417	15.5
0.460	37.7
0.500	79.9
0.550	204
0.600	522

N.B. $1 \mu A = 10^{-6} \text{ A} = 10^{-6} \text{ C/s}$.

- a) (1 punt) Zet de *stroomdichtheid* als functie van de potentiaal uit in een grafiek.
Gebruik bijgeleverd grafiekpapier of een Excel spreadsheet.
- b) (2 punten) Welke waarde heeft de evenwichtspotentiaal, E^{eq} ?
- c) (4 punten) Wat is de netto reactie negatief t.o.v. E^{eq} en wat is de netto reactie positief t.o.v. E^{eq} ?

- d) (4 punten) Schrijf de wet van Nernst voor de $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ half reactie en laat zien dat de gemeten waarde van de evenwichtspotentiaal in overeenstemming is met de gegeven waarde voor de standaard evenwichtspotentiaal.

- e) (1 punt) Zet de natuurlijke logaritme van de (absolute waarde van de) stroomdichtheid uit tegen de $E-E^{eq}$.

Gebruik bijgeleverd grafiekpapier of het Excel spreadsheet uitvraag a.

- f) (4 punten) Beschouw de curve voor $E-E^{eq}>0$. Neem aan dat de stroomdichtheid van de reactie hier gelijk gesteld kan worden aan:

$$j = j_0 \exp[\alpha F(E-E^{eq})/RT]$$

Hoe heet dit model? Wat is de voornaamste aanname die dit model maakt?

- g) (4 punten) Laat zien hoe je uit de plot van opgave f) de waarden voor j_0 en α bepaalt. Geef waarden voor j_0 en α door de plot te fitten.

Als je Excel hebt gebruikt, stuur jouw file dan in via de DROPBOX met je naam als filenaam.

- h) (2 punten) Welke waarde heeft de kathodische grensstroomdichtheid j_L^{kath} ?

- i) (4 punten) Door uit te gaan van het idee van een diffusie laagdikte δ_{Ox} aan de elektrode, kun je uit de eerste wet van Fick een vergelijking afleiden voor de kathodische grensstromdichtheid j_L^{kath} :

$$j_L^{kath} = -F(D_{Ox}/\delta_{Ox})c_{Ox}$$

waarin D_{Ox} de diffusiecoëfficiënt van het Ox ($=Ag^+$) deeltje is, en c_{Ox} de concentratie van Ox in de oplossing, en F de constante van Faraday ($=96485 \text{ C mol}^{-1}$). Laat zien hoe deze afleiding gaat. Welke andere wet heb je hier nog bij nodig?

- j) (2 punten) Bereken nu D_{Ox}/δ_{Ox} .

- k) (2 punten) Stel nu dat de zilver elektrode een bolvormige elektrode was met straal $r=0.3 \text{ mm}$. Bereken de waarde voor de diffusiecoëfficiënt van Ag^+ .

- l) (2 punten) Waarom meten we geen grensstroomdichtheid voor zeer positieve potentialen? (Hint: kijk naar je antwoord bij vraag c.)
- m) (4 punten) Stel nu dat we nog een andere halfcel hebben, bestaande uit een lood elektrode in 0.1 M PbSO_4 oplossing. Wat is het potentiaalverschil tussen de Ag/Ag^+ halfcel en Pb/Pb^{2+} halfcel? [De standaard evenwichtspotentiaal van het Pb/Pb^{2+} is -0.1262 V vs. NHE]
- n) (4 punten) Welke overall reactie gaat er lopen op het moment dat we twee halfcellen kortsluiten? Bereken ook de bijbehorende evenwichtsconstante.