

Fysische Chemie en Kinetiek 2007-2008

Deeltentamen 02 **19 april 2008, 14-17 uur**

Naam:

Studentnummer:

Dit is de enige originele versie van jouw tentamen. Het bevat dit voorblad en de opgaven.

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
/30	/30	/30

Totaal:

/90

Eindcijfer:

OPGAVE 1 KINETISCHE MODEL (30 punten totaal)

Bekijk de gegevens in onderstaande tabel voor de decompositie van $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ tot $\text{NO}_2(\text{g})$ en $\text{O}_2(\text{g})$ bij 67°C .

Tijd (min)	0	1	2	3	4	5
Concentratie (mol/L)	1.000	0.705	0.497	0.349	0.246	0.173

- a) (2 punten) Wat is de reactievergelijking voor deze reactie?
- b) (4 punten) Verwerk de gegevens zodanig in een Excel spreadsheet opdat je hieronder kunt toelichten of het om een eerste of tweede orde reactie draait.
- c) (3 punten) Bepaal m.b.v. de *curve fitting* mogelijkheid van Excel de reactiesnelheidsconstante. Geef de waarde hieronder weer.
- Lever het Excel spreadsheet in via de DROPBOX met als naam van het bestand: *Vraag1bc_jouw naam*.**
- d) (3 punten) Bereken hieronder de halfwaardetijd op basis van de reactiesnelheidsconstante en vergelijk deze met de halfwaardetijd die je kunt schatten op basis van de gegevens in de tabel. Komen ze redelijkerwijze overeen?

Bij een reactie in de gasfase van de eerste-orde wordt vaak al snel gedacht aan het Lindemann-Hinshelwood mechanisme.

e) (3 punten) Leg uit hoe je experimenteel kunt controleren of de decompositie van N_2O_5 aan het Lindemann mechanisme voor unimoleculaire reacties voldoet.

f) (5 punten) Schrijf de reactiestappen in het geval van het Lindemann mechanisme uit voor de decompositie van N_2O_5 en beargumenteer of je het mechanisme plausibel acht. *LET OP: Denk goed na over de manier waarop je de producten weergeeft!*

Als het eenvoudigste, 2-stappen model *niet* plausibel is, welke andere set van elementaire stappen vormt dan wel een plausibel mechanisme?

g) (10 punten) Start een nieuw Maple worksheet, verwerk jouw meest plausibele mechanisme uit vraag 1f hierin middels het opstellen *en* oplossen van een stelsel van differentiaalvergelijkingen. Maak een plot van alle relevante concentraties als functie van de tijd. Kies eenvoudige waarden voor de reactiesnelheidskonstanten.

Lever het Maple worksheet in via de DROPBOX met als naam van het bestand: *Vraag1g_jouw naam.*

OPGAVE 2 POTENTIALOPPERVLAK (30 punten totaal)

De gasfase reactie $F_2 + H \cdot \rightarrow HF + F \cdot$ heeft een lage activeringsbarrière voor een benadering van het waterstofradicaal langs de interatomaire as van F_2 . De barrière is een *entrance channel barrier*. Gegevens over de twee moleculen staan hieronder weergegeven.

	D_e (kJ/mol)	r_e (pm)	β (m ⁻¹)	ν_e (s ⁻¹)
¹ H ¹⁹ F	589.2	91.7	$2.22 \cdot 10^{10}$	$1.24 \cdot 10^{14}$
¹⁹ F ₂	159.7	141.8	$2.90 \cdot 10^{10}$	$2.67 \cdot 10^{13}$

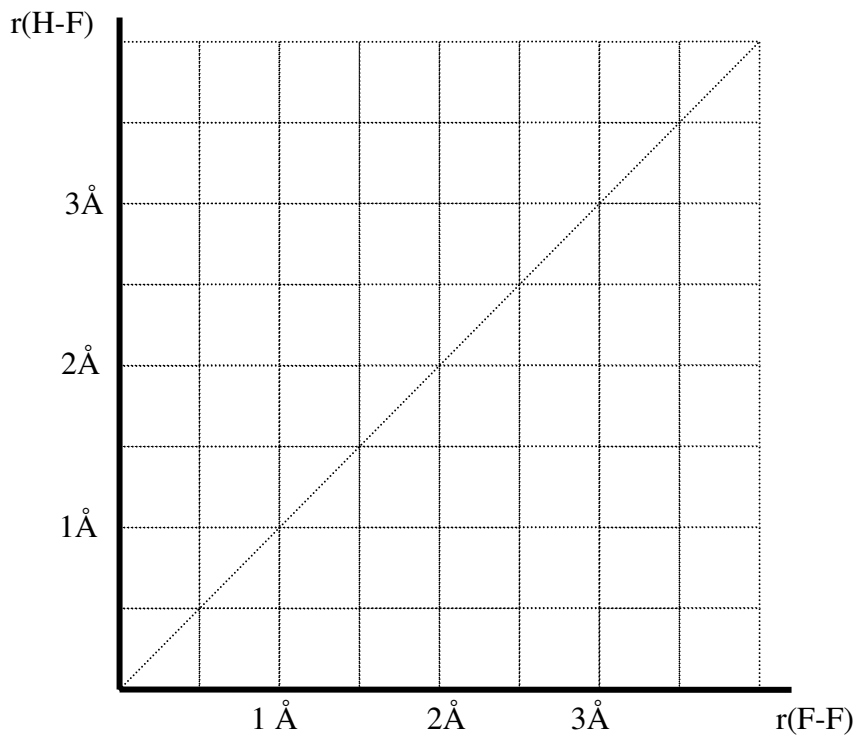
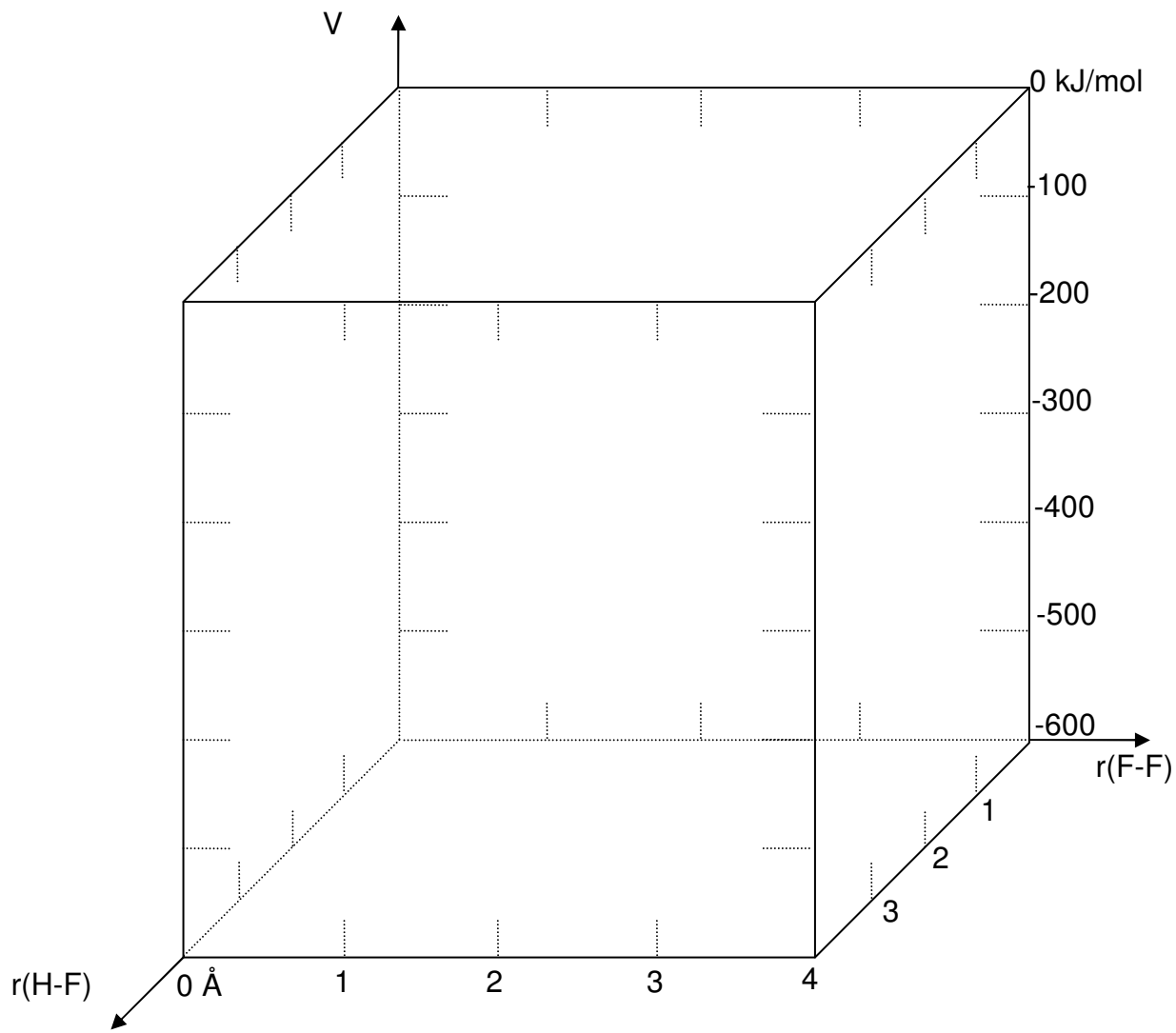
- a) (5 punten) Plot in Excel met behulp van de gegevens in de tabel nauwkeurig de Morsepotentialen van F_2 en HF in één grafiek. Gebruik assen van 0 tot 400 pm en -600 tot 0 kJ/mol. Zorg ervoor dat beide potentialen voor grote waarden van de interatomaire afstand (r) naar nul gaan.

Lever het Excel spreadsheet in via de DROPBOX met als naam van het bestand: *Vraag2a_jouw naam*.

- b) (10 punten) Teken op de volgende bladzijde een realistisch potentiaaloppervlak als functie van $r(H-F)$ en $r(F-F)$. Let goed op de labels van de assen! Kies een aannemelijke locatie voor de *transition state* en geef de locatie en door jou gekozen barrièrehoogte duidelijk aan.
- c) (10 punten) Teken ook de projectie van jouw potentiaaloppervlak met als resterende dimensies $r(H-F)$ en $r(F-F)$ van 0 tot 4 Å. Gebruik equipotentiaallijnen van -500, -400, -300, -200 en -100 kJ/mol en geef aan waar de *transition state* zit.
- d) (5 punten) Teken hieronder het reactiecoördinaatdiagram voor deze reactie en geef alle relevante energieën aan.

V (kJ/mol)





OPGAVE 3 ELEKTROCHEMIE (30 punten totaal)

Open het artikel van Stamenkovic *et al.*, Science vol.**315** (2007) p.493 en het bijbehorende “News of the Week”, Science vol.**315** (2007) p.172 (zie links op Blackboard onder Course Documents/College01-9nov2007/Voorbereiding College C01).

- a) (15 punten) Wat betekenen de verschillende symbolen in vergelijking (2) op pagina 495 en beschrijf de fysisch-chemische betekenis van de verschillende termen in deze vergelijking?

Bestudeer nauwkeurig figuur 2.

- b) (5 punten) In welk potentiaalgebied wordt de snelheid van de zuurstof reductie bepaald door diffusie?

c) (5 punten) Wat is het voornaamste verschil tussen Pt(111) en Pt₃Ni(111) in figuren 2B en 2C?

d) (5 punten) Wat is op grond van dit artikel nu de grootste uitdaging voor de daadwerkelijke toepassing van deze resultaten in een echte brandstofcel?