

Fysische Chemie en Kinetiek 2009-2010

Deeltentamen 01 **23 oktober 2009, 9:00-12:00**

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.

Laat zien wat je weet, zelfs als je niet zeker bent van het antwoord! SUCCES!

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3
/30	/35	/25

Totaal:

/90

Eindcijfer:

OPGAVE 1 MENGSELS/ELECTROLYTEN (30 punten totaal)

- a) (6 punten) Beschouw een mengsel van benzeen en toluen met een onbekende samenstelling. Bij 298 K heeft benzeen een dampdruk van 96.4 Torr en toluen van 28.9 Torr. Als de dampdruk boven het mengsel 50.0 Torr is, bereken dan de molfractie aan benzeen in het vloeistofmengsel, alsmede de molfractie aan benzeen in de gas fase. Neem aan dat het mengsel ideaal is.
- b) (4 punten) Bespreek hieronder de voornaamste verschillen tussen de wet van Raoult en de wet van Henry.
- c) (4 punten) Van ethanol is de smeltpuntverlagingsconstante $K_f = 2.0 \text{ K}/(\text{mol}/\text{kg})$ en de kookpuntverhogingsconstante $K_b = 1.07 \text{ K}/(\text{mol}/\text{kg})$. Als een bepaald ethanol mengsel een vriespuntsverlaging 5.2 K heeft, wat verwacht je dan dat de kookpuntsverhoging van hetzelfde mengsel is?

- d) (4 punten) Uitgaande van het Cl₂ molecuul in vacuum, wat zijn de drie bijdragen aan de vormingsenergie van het chloride ion in water? Geef ook aan of deze bijdragen positief of negatief zijn.

De Debye-Hückel vergelijking voor de activiteit van electrolyt oplossingen wordt gegeven door

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{e^2 \kappa}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} = -1.173 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_{i+} z_{i+}^2 + c_{i-} z_{i-}^2)$$

waarbij κ

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

Hierin zijn:

e de elementaire lading $1.6 \cdot 10^{-19}$ C; $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹; ϵ_r dielektrische constante van water (78.5), k de constante van Boltzmann (R/N_A), T de temperatuur, m en z de stoichiometrische coëfficiënten en valenties van de ionen, c de concentratie aan elektrolyt, en R en N_A hebben de bekende betekenis en waarden.

(e) (4 punten) Wat is de fysische betekenis van κ ? Geef ook een formule die deze betekenis verduidelijkt.

(f) (4 punten) Bereken I , κ , γ_{\pm} , a_{\pm} voor een oplossing van 0.02 M KCl.

(g) (4 punten) Als er sprake is van “uitzouten” van een elektrolyt, wat zegt dat dan over de activiteitscoëfficiënten van de betrokken ionen?

OPGAVE 2 ELEKTROCHEMIE/MASSA TRANSPORT (35 punten totaal)

Beschouw een elektrochemische cel die bestaat uit twee halfcellen. De ene halfcel bevat een zilver elektrode in een oplossing van Ag^+ , en de andere halfcel bevat een zink elektrode in een oplossing van Zn^{2+} . Tussen de twee halfcellen is een zoutbrug. Verder hebben we de beschikking over een voltmeter, een spanningsbron en een amperometer. De standaard evenwichtspotentiaal van de Ag halfcel is 0.7996 V, en die van de Zn halfcel is -0.7618 (vs. NHE).

- a) (8 punten) Schrijf de redox reacties van beide halfcellen, en de bijbehorende vergelijking voor de evenwichtspotentiaal van elke halfcel. Geef vervolgens een vergelijking voor het spanningsverschil tussen de twee elektroden dat we met de voltmeter kunnen meten.
- b) (6 punten) Als we de twee elektrodes kortsluiten, welke totale chemische reactie zal er dan in de elektrochemische cel lopen? Als de initiele Ag^+ en Zn^{2+} concentraties allebei 1 M waren, wat is dan de Gibbs vrije energie die er bij de reactie vrijkomt?

c) (6 punten). Neem aan dat de stroom die we meten volledig bepaald wordt de oxidatie van zink, en dat we deze apart meten. Combineer de wet van Faraday (stroom dichtheid = constante van Faraday * reactiesnelheid) en de Butler-Volmer vergelijking voor de oxidatie snelheidsconstante ($k(E) = k_s \exp[\alpha F(E-E^0)/RT]$), tot een vergelijking voor de zink oxidatie stroom als functie van de potentiaal. Neem aan in het potentiaalgebied van geldigheid van deze vergelijking diffusie geen rol speelt. Waarom is dat een redelijke aanname?

d) (5 punten) Als een ion een diffusiecoëfficiënt van $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ heeft, wat is dan de gemiddelde afstand die het ion in 1 minuut aflegt (in 3 dimensies)?

e) (4 punten) Is azijnzuur een sterk of een zwak elektrolyt? Waarom?

- f) (6 punten) In de benedenstaande tabel staat het (1/geleidingsvermogen) van een azijnzuuroplossing als functie van (azijnzuurconcentratie*geleidingsvermogen).

$(1/\Lambda_m)$ (ohm cm ⁻² mol)	$c*\Lambda_m$ (M ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
0.52	0.195
0.37	0.141
0.22	0.088
0.105	0.047
0.044	0.021

Zet deze data in Excel tegen elkaar uit en bereken vervolgens met behulp van de verdunningswet van Ostwald hieruit de dissociatieconstante van het azijnzuur.

De verdunningswet van Ostwald luidt:

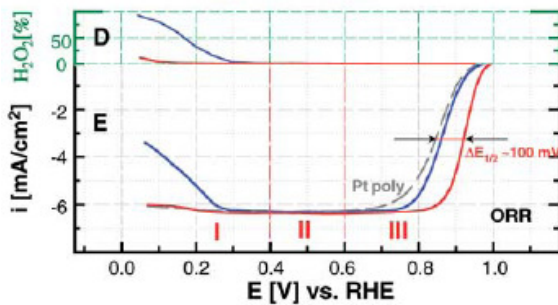
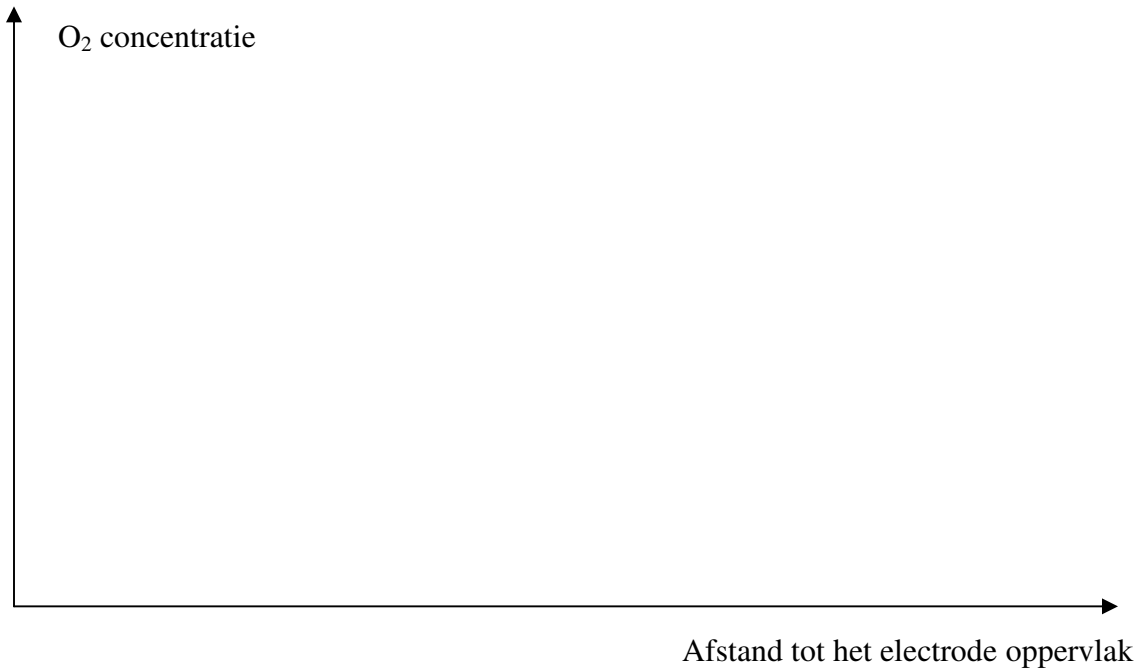
$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c\Lambda_m}{K_a(\Lambda_m^0)^2}$$

Je hoeft de Excel sheet niet in de dropbox achter te laten (mag wel), maar geef hieronder wel aan hoe je aan het antwoord komt.

OPGAVE 3 SCIENCE PAPERS/ZUURSTOF REDUKTIE (25 punten totaal)

a) (8 punten) Waarom is de Pt₃Ni legering van Stamenkovic et al. een betere katalysator voor de zuurstof reductie dan een pure platina elektrode?

b) (9 punten) Hieronder staat nog eens gedeelte van figuur 2 uit het Science artikel van Stamenkovic et al. Schets in de onderstaande plot het concentratieprofiel van zuurstof (O₂) in de oplossing als functie van de afstand tot het Pt₃Ni elektrode oppervlak (dat is de lijn die meest rechts loopt in de figuur) voor drie verschillende potentialen: 1.1 V, 0.92 V, en 0.7 V (vs.RHE).



- c) (8 punten) Geef 1 voordeel van de Fe katalysator van Lefevre-Dodelet et al. ten opzichte van de Pt₃Ni katalysator van Stamenkovic et al., en geef 2 nadelen van de Fe katalysator waaraan nog verder gewerkt moet worden