

# *Fysische Chemie en Kinetiek 2009-2010*

## **Hertentamen deel 01** **22 januari 2010, 14:00-17:00**

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 je 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. Eeventuele 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
<b>/30</b>	<b>/40</b>	<b>/20</b>

**Totaal:**

**/90**

**Eindcijfer:**

### OPGAVE 1 MENGSELS/ELECTROLYTEN (30 punten totaal)

a) (3 punten) Beschouw een ideaal mengsel van benzeen en toluen. Bij 298 K heeft benzeen een dampdruk van 96.4 Torr en toluen van 28.9 Torr. Geef een formule voor de dampdruk boven dit mengsel als functie van de molfractie.

b) (4 punten) Bereken voor het ideale mengsel van toluen en benzeen de samenstelling van de dampfase bij een totale druk van 65.3 Torr.

c) (3 punten) Stel dat in werkelijkheid de dampdruk boven het toluen-benzeen mengsel lager is dan in het ideale geval. Wat zou dat betekenen voor de moleculaire interacties tussen toluen en benzeen?

- d) (4 punten) Uitgaande van het Br<sub>2</sub> molecuul in vacuum, wat zijn de drie bijdragen aan de vormingsenergie van het bromide ion in water? Geef ook aan of deze bijdragen positief of negatief zijn.

- e) (6 punten) De Born vergelijking voor de solvatatieenergie van een ion wordt gegeven door:

$$\Delta G_{solv}^{\circ} = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right)$$

Geef de betekenis van de verschillende symbolen [ $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ ;  
 $e=F/N_A$  ( $F$ =Faraday constante= $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $N_A$  is de constante van Avogadro).  
Een bromide ion in water [ $\epsilon_r = 78.5$ ] heeft een effectieve straal van  $0.20 \text{ nm}$ .  
Bereken daaruit de bijbehorende solvatatie energie van bromide ion in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

- f) (4 punten) Waarom is het niet juist om de ionstralen zoals die bekend zijn uit kristalstructuren te gebruiken om de solvatatieenergie volgens het Born model te berekenen?

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

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

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

waarbij  $\kappa$

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

Hierin zijn:

$e$  de elementaire lading  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ;  $\epsilon_r$  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.

g) (6 punten) Bereken  $I$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $a_{\pm}$  voor een oplossing van 0.05 M NaBr.

## OPGAVE 2 ELEKTROCHEMIE/MASSA TRANSPORT (40 punten totaal)

Een platina elektrode met oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$  is geplaatst in een verzadigde oplossing van  $\text{O}_2$  in  $1 \text{ M HClO}_4$ . (Stel voor het gemak alle activiteitscoëfficiënten gelijk aan 1.) De potentiaal van de platina elektrode in de halfcel wordt gevarieerd en gemeten t.o.v. een normaal waterstof elektrode (NHE). De reductie *stroom* als gevolg van de zuurstof reductie aan de platina elektrode wordt gemeten als functie van de potentiaal. De gemeten data staan in onderstaande tabel.

$E/V$ (vs.NHE)	$i/mA$
0.95	-0.58
0.94	-0.71
0.93	-0.86
0.92	-1.04
0.91	-1.27
0.90	-1.52
0.89	-1.81
0.88	-2.17
0.86	-2.74
0.84	-3.40
0.82	-4.07
0.8	-4.72
0.75	-5.63
0.7	-6.00
0.6	-6.04
0.5	-6.05
0.4	-6.05
0.3	-6.05

N.B.  $1 \text{ mA} = 10^{-3} \text{ A} = 10^{-3} \text{ C/s}$ .

- 
- a) (1 punt) Zet de *stroomdichtheid* als functie van de potentiaal uit in een grafiek.  
**Gebruik bijgeleverd grafiekpapier of een Excel spreadsheet.**
- b) (6 punten) Geef de redox reactie voor de reactie van zuurstof naar water en omgekeerd, de Nernst vergelijking voor de bijbehorende halfcel en de numerieke waarde van bijbehorende standaard evenwichtspotentiaal.

- c) (1 punt) Beschouw de curve voor  $E > 0.9$ . Zet de natuurlijke logaritme van de (absolute waarde van de) stroomdichtheid uit tegen de  $E$ .

**Gebruik bijgeleverd grafiekpapier of het Excel spreadsheet uitvraag a.**

- d) (4 punten) Leid uit de wet van Faraday (stroom dichtheid = constante van Faraday \* reactiesnelheid) en de Butler-Volmer vergelijking voor de reductie snelheidsconstante ( $k(E) = k_s \exp[-\alpha F(E-E^0)/RT]$ ), een vergelijking af voor de zuurstof reductie stroom als functie van de potentiaal. Neem aan in het potentiaalgebied van geldigheid van deze vergelijking diffusie geen rol speelt.

- e) (4 punten) Laat zien hoe je uit de plot van opgave d) de waardes voor  $k_s$  en  $\alpha$  bepaalt. Geef waardes voor  $k_s$  en  $\alpha$  door de plot te fitten.

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

- f) (4 punten) Waarom nemen we in de plot van opgave (d) de punten gemeten beneden de 0.9 V niet mee?

- g) (4 punten) De kathodische grensstroomdichtheid wordt gegeven door:

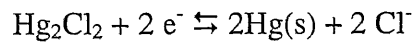
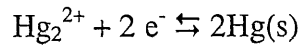
$$j_L^{kath} = -4F(D_{Ox}/\delta_{Ox})c_{Ox}$$

waarin  $D_{Ox}$  de diffusiecoëfficiënt van het Ox (=O<sub>2</sub>) deeltje is, en  $c_{Ox}$  de concentratie van Ox in de oplossing, en  $F$  de constante van Faraday (=96485 C mol<sup>-1</sup>). Als de maximale concentratie van O<sub>2</sub> is 0.0014 mol/L, bereken dan met behulp van de gegevens in de Tabel  $D_{Ox}/\delta_{Ox}$ .

- h) (6 punten) Stel dat we aan de oplossing sucrose toevoegen, en we mogen aannemen dat het enige effect dat deze toevoeging heeft de viscositeit van de oplossing te verhogen. Beredeneer hoe de curve geplot in opgave (a) zal veranderen. Geef ook de vergelijking met welke je deze verandering kwantitatief zou kunnen beschrijven.



- i) (6 punten) In de praktijk wordt vaak een andere referentie elektrode gebruikt dan de normaal waterstof elektrode. Een populaire referentie elektrode is de (verzadigde) calomel elektrode, bestaande uit kwik, vast calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) en een verzadigde kalium chloride oplossing ( $\text{K}^+$  en  $\text{Cl}^-$  ionen). Laat zien hoe je uitgaande van de evenwichtspotentialen behorende bij de redox reacties



een formule voor het oplosbaarheidsproduct van  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  kunt berekenen.

- k) (4 punten) Wat is het verschil tussen een zwak electrolyt en een sterk electrolyt?

### **OPGAVE 3 SCIENCE PAPERS (20 punten totaal)**

Open de Science papers van Stamenkovic-Markovic en Lefevre-Dodelet op Blackboard. Vergelijk in je eigen woorden de voor- en nadelen van de twee katalysatoren ontwikkeld door Stamenkovic et al. en Lefevre et al., en geef aan wat voor beide gevallen de belangrijkste uitdagingen zijn voor toekomstig onderzoek.