

Fysische Chemie en Kinetiek 2010-2011

Deeltentamen 02 **19 januari 2011, 09.00-12.00 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.

**Vergeet niet om EENHEDEN weer te geven
en ASSEN VAN EEN LABEL TE VOORZIEN!**

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

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3	Opgave 4
/25	/20	/30	/15

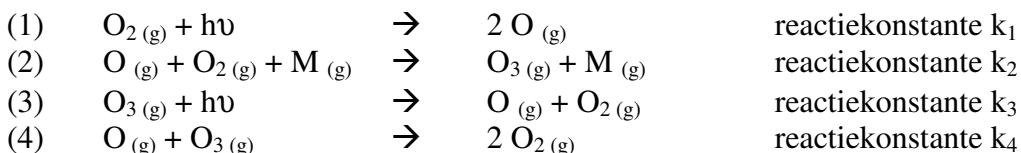
Totaal:

/90

Eindcijfer:

OPGAVE 1 Chapman mechanisme**(25 punten totaal)**

Ondanks dat ozon, O₃, slechts in zeer kleine concentraties in de atmosfeer voorkomt is het erg belangrijk voor het leven op aarde. Ozon wordt vooral in hogere lagen van de atmosfeer gevormd en afgebroken. Fotochemische reacties zijn daarbij van essentieel belang. In 1930 stelde de wiskundige Sydney Chapman een mechanisme voor de vorming en afbraak van ozon op. De vier belangrijkste reacties zijn:



In reacties (1) en (3) staat “hν” voor ultraviolet licht (h is de konstante van Planck en ν de frequentie van het licht). M in reactie (2) is een botsingspartner die energie wegdraagt van het anderszins instabiele O₃. Aangezien lucht vooral bestaat uit N₂ en O₂ zijn dit de belangrijkste kandidaten voor M. Reacties (1) t/m (4) mogen als elementaire stappen worden beschouwd.

- a) (8 punten) Schrijf voor reactie 1 t/m 4 de reactiesnelheidsvergelijkingen uit. *Hint: Aangezien ultraviolet licht in hogere lagen van de atmosfeer veel voorkomt, zijn reacties (1) en (3) niet van de ‘concentratie’ hν afhankelijk en deze term verschijnt niet in de reactiesnelheidsvergelijkingen.*

b) (2 punten) Welke van de reacties lijkt onwaarschijnlijk? Licht je antwoord toe.

c) (4 punten) Pas de steady state benadering toe op $[O_3]$ en laat zien dat:

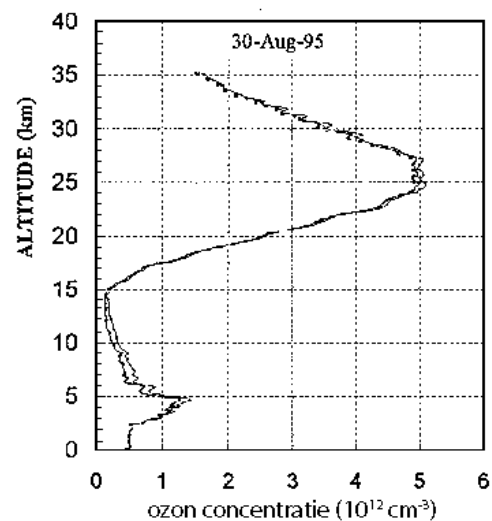
$$[O_3] = \frac{k_2[O_2][M] / k_4}{\frac{k_3}{k_4[O]} + 1}$$

Bovenstaande reacties zijn in detail onderzocht. Bekend is dat $k_1 \sim 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, $k_2 \sim 2 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_4 \sim 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

d) (2 punten) Gegeven dat $[O] \sim 10^7 \text{ moleculen/cm}^3$, laat zien dat de vergelijking in vraag 1c te vereenvoudigen is tot:

$$[O_3] = \frac{k_2[O][O_2][M]}{k_3}$$

- e) (2 punten) Kopieer de file ACHTERNAAM_VOORNAAM_ozon.xls van BlackBoard naar jouw eigen schijf. Bestudeer de gegevens en plot in dezelfde file in één grafiek $^{10}\log[M]$, $^{10}\log[O_2]$ en $^{10}\log[O]$ tegen de hoogte in km. *Label assen en zorg voor een duidelijke legenda!*
- f) (4 punten) Bereken en plot in een aparte grafiek in het spreadsheet het concentratieprofiel van O_3 op basis van eerdere gegevens in deze opgave. *Zet op de x-as de concentratie en op de y-as de hoogte. Label assen!*
- g) (3 punten) Vergelijk jouw profiel met onderstaande metingen van ozonsondes uit 1995 en commentarieer hieronder kort het kinetisch model. Klopt het model met enige zekerheid?



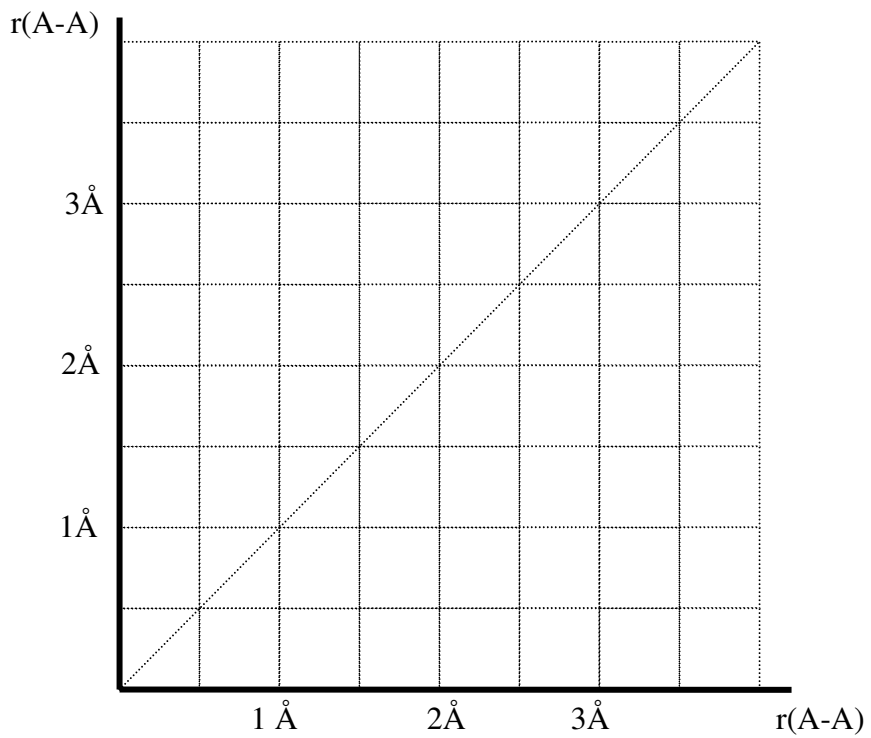
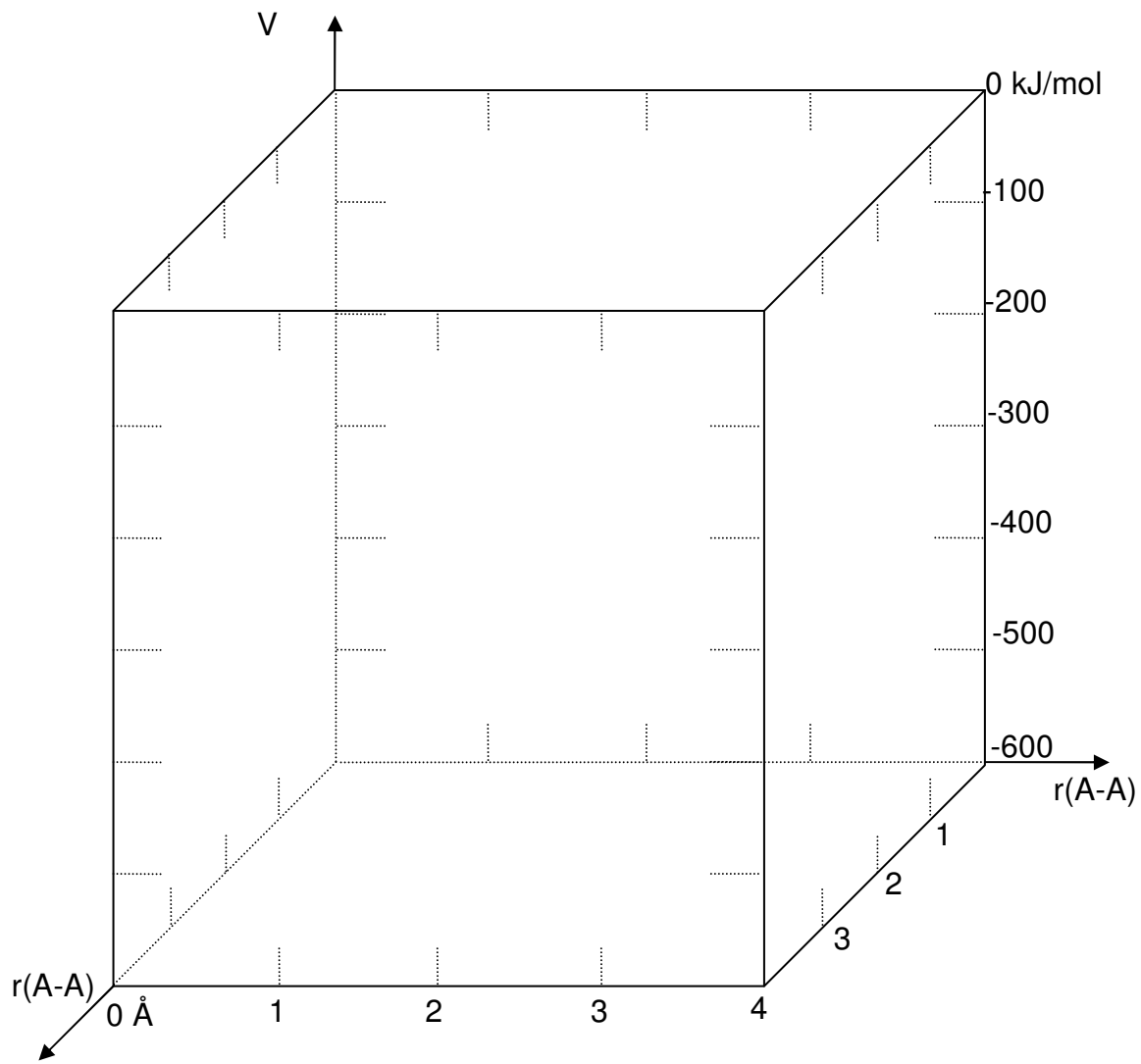
Lever jouw Excel spreadsheet in als je klaar bent en voorzie de file van een naam op deze manier: Juurlink_Ludo_ozon

OPGAVE 2**POTENTIALOPPERVLAK****(20 punten totaal)**

De fictieve gasfase reactie $A_2 + A \rightarrow A + A_2$ heeft een activeringsbarrière van 200 kJ/mol voor een benadering van het waterstofradicaal langs de interatomaire as van A_2 . Gegevens over A_2 staan hieronder weergegeven.

	D_e (kJ/mol)	r_e (pm)	β (m^{-1})
A_2	550	100	$3 \cdot 10^{10}$

- a) (10 punten) Teken op de volgende bladzijde nauwkeurig een realistisch potentiaaloppervlak voor deze reactie. Kies een aannemelijke locatie voor de *transition state* en geef de geprojecteerde locatie ervan duidelijk aan op de verschillende assen of vlakken.
- b) (10 punten) Teken ook de 2-dimensionale projectie van jouw potentiaaloppervlak op het grondvlak tussen 0 tot 4 Å. Gebruik equipotentiaalijnen van -500, -400, -300, -200 en -100 kJ/mol en geef duidelijk aan waar de *transition state* zit.



VRAAG 3**ADSORPTIE EN DESORPTIE****(30 punten)**

Koolstofmonoxide, CO, wordt toegelaten tot een ultrahoog vacuüm (UHV) systeem. Het UHV systeem bevat een schoon Au(100) oppervlak.

- a) (5 punten) Zoek uit welke bulkstructuur Au heeft en teken vervolgens hieronder een stukje van het Au(100) oppervlak. Benoem alle hoog symmetrische posities waar CO kan adsorberen en geef minimaal éénmaal per type adsorptieplaats aan waar die zich bevinden op het (100) oppervlak.

Au bulk structuur: BCC/FCC/HCP (omcirkel de juiste bulkstructuur)

De temperatuur van het éénkristal kan worden gevarieerd. Bij een zeer lage initiële oppervlaktetemperatuur (T_0) wordt CO moleculair geadsorbeerd tot $\vartheta_{CO} = 0.5$ ML (monolaag). Vervolgens wordt de temperatuur van het éénkristal lineair in de tijd verhoogt met 1 K/s. Voor de temperatuur geldt daarom:

$$T(t) = T_0 + 1 * t$$

Verhoging van de temperatuur leidt op enig moment tot desorptie van CO. Het CO verblijft slechts zeer korte tijd in de gasfase doordat het zeer snel wordt weggepompt. Deze sequentie van gebeurtenissen is te beschrijven met:



CO_{ads} staat voor geadsorbeerd CO. CO_{gas} staat voor CO in de gasfase in het UHV en CO_{pomp} staat voor CO dat is verwijderd uit het UHV systeem.

- b) (2 punten) Stel een differentiaalvergelijking op voor de eerste stap. Gebruik bijvoorbeeld $c(CO_{ads})$ of $\vartheta(CO)$ voor de tijdsafhankelijke oppervlakteconcentratie van CO.

- c) (2 punten) Stel dat de desorptie-energie, E_{des} , 40 kJ/mol is en de frequentiefactor $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Schrijf de Arrheniusvergelijking uit voor k_{des} en vul deze in voor zover die bekend is.

$$k_{des} =$$

- d) (2 punten) Stel een differentiaalvergelijking op voor de tweede stap. Gebruik bijvoorbeeld $c(\text{CO}_{\text{gas}})$ of $p(\text{CO})$ voor de tijdsafhankelijke partiële druk van CO in het UHV systeem.
- e) (2 punten) Een derde differentiaalvergelijking beschrijft hoe de kristaltemperatuur varieert met de tijd, $T(t)$. Wat is deze vergelijking?

Het systeem dat je hebt beschreven is vergelijkbaar met ‘sequentiële reacties’ die in het college is behandeld. Echter, de temperatuur heeft hier geen constante waarde. Daardoor is het wiskundige model niet meer exact op te lossen.

- f) (5 punten) Start een nieuw Maple worksheet (bij voorkeur een Classic Maple Worksheet!) en voer jouw wiskundige model van drie differentiaalvergelijkingen voor dit systeem in. Geef in het worksheet duidelijk aan welke symbolen welke betekenis hebben.
- g) (4 punten) Los het systeem op met als randvoorwaarden $\vartheta(\text{CO}_{\text{ads}})_0 = 0.5$, $p(\text{CO})_0 = 0$, $T_0 = 77 \text{ K}$ en een relatief grote waarde van k_{pomp} (bijv. 100).

h) (4 punten) Plot $p(\text{CO})$ als functie van de tijd en becommentarieer hieronder de vorm van de grafiek. Mocht je de plot in Maple niet kunnen maken, maak hier een schets en leg uit waarom je deze vorm verwacht.

i) (4 punten) Laat middels een grafiek in jouw Maple worksheet zien dat voor een dergelijke 1^e orde desorptie de temperatuur op het maximum van de piek niet varieert met initiële bezettingsgraad. Kies $\vartheta(\text{CO}_{\text{ads}})_0 = 0.5, 0.25$ en 0.10 .

Lever jouw Maple worksheet in wanneer je klaar bent en voorzie de file van een naam op deze manier: Juurlink_Ludo_opgave3

OPGAVE 4**SCIENCE ARTIKEL****(15 punten totaal)**

Open een nieuw Word document en beschrijf daarin m.b.t. het artikel “Ammonia synthesis from first principle calculations” van Honkala *et al.*, *Science* **307**, 555 (2005) in eigen woorden

- a) (5 punten) wat grafiek 1 weergeeft en hoe deze grafiek van essentieel belang is voor het paper.
- b) (10 punten) wat de 4 delen van grafiek 3 weergeven (a en b gecombineerd, en c en d gecombineerd) en hoe deze van essentieel belang zijn voor het paper.

Lever jouw Word document in wanneer je klaar bent met en filenaam op deze manier: Juurlink_Ludo_opgave4