

Fysische Chemie en Kinetiek 2010-2011

hertentamen 15 april 2013

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	Opgave 4
/20	/30	/15	/35

Totaal:

/100

OPGAVE 1 MAPLE EN KINETISCHE PARAMETERS (20 punten totaal)

De Maxwellvergelijking geeft de snelheidsverdeling van moleculen in de gasfase.

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\left(\frac{Mv^2}{2RT} \right)}$$

- a) (2 punten) Gebruik een Maple worksheet om te laten zien dat de meest waarschijnlijke snelheid (*most probable speed*, v_{mp}) voor elk gas bij een temperatuur T gelijk is aan $\sqrt{(2RT/M)}$.
- b) (3 punten) Gebruik hetzelfde Maple worksheet om de snelheidsverdelingen van H₂ en O₂ gezamenlijk in één grafiek weer te geven bij een temperatuur van 300 K.

Lever dit Maple worksheet op het eind van het tentamen in bij de aanwezige studentassistent. Geef de file een naam waarin "Opgave 1" en jouw achternaam zijn verwerkt.

De reactie van methyljodide (CH₃I) met atomair chloor (Cl[•]) is door Ayhens, Nicovich, McKee en Wine bestudeerd in het temperatuurbereik 218-694 K (*J. Phys. Chem.* **A101**, 9382 (1997)). Een botsing van deze deeltjes kan leiden tot parallele vorming van meerdere producten, zoals HCl en ICl.

- c) (2 punten) Aangezien het hier om parallele elementaire reacties gaat, kan er één differentiaalvergelijking voor de afname van [Cl[•]] worden opgesteld. Wat is deze differentiaalvergelijking? Maak gebruik van k_{tot} als het symbool voor de gezamenlijke reactiesnelheidsconstanten van alle parallele reacties.
- d) (4 punten) Bij hoge concentraties van CH₃I gedraagt deze reactie zich als een pseudo-eerste-orde reactie. De experimenteel bepaalde reactiesnelheidsconstante wordt dan aangegeven met k_{exp} . Wat vertegenwoordigen in een grafiek van $\ln[Cl^{\bullet}]$ tegen de tijd
- de waarde van het *snijpunt met de y-as*?

 - de *hellingshoek*?

- e) (4 punten) Voor verschillende hoge startconcentraties van CH_3I is de hellinghoek in de grafiek van $\ln[\text{Cl}\cdot]$ tegen de tijd bepaald bij 532 K. De gegevens staan in tabel 2.1 weergegeven. Laat hieronder door berekening zien wat de beste waarde van de reactiesnelheidsconstante, k_{tot} , is die uit de gegevens in tabel 1.1 is af te leiden. Vergeet de eenheid niet, als die er is!

$[\text{CH}_3\text{I}]_0$ (10^{14} moleculen/ cm^3)	hellinghoek (s^{-1})
0.740	418
1.64	887
4.70	2410

Tabel 1.1 Experimentele initiële reactiesnelheid

$k_{\text{tot}} =$

- f) (5 punten) In tabel 1.2 staan gegevens weergegeven die aanduiden hoe de experimenteel bepaalde reactiesnelheidsconstante (k_{exp}) varieert met de temperatuur. Bepaal de activeringsenergie en pre-exponentiële factor. Maak eventueel gebruik van een Excel spreadsheet. Lever deze NIET in. Geef eventuele berekeningen hieronder weer. Vergeet eenheden niet, als die er zijn!

Temperatuur (K)	k_{exp} (10^{-12} cm^3 molecuul $^{-1}\text{s}^{-1}$)
364	1.73
396	2.65
399	2.42
423	2.67
424	2.75
522	4.62
532	5.04
690	9.20
694	9.30

Tabel 1.2 Experimentele data voor $k(T)$

Activeringsenergie =

Pre-exponentiële factor =

OPGAVE 2

POTENTIALLOPPERVLAK

(30 punten totaal)

De gasfase reactie $^{35}\text{Cl}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}^{35}\text{Cl} + ^{35}\text{Cl}\cdot$ is bestudeerd en beschreven in o.a. het artikel Visscher and Dyall, *Chemical Physics Letters* **239** (1995) 181-185. Uit dit artikel is de volgende passage gekopieerd:

“The geometries obtained at the non-relativistic MP2 level of theory give a transition state that is close to the reactants with the Cl-Cl bond stretched by only 0.14 Å, while the H-Cl bond is more than 1 Å longer than it is in HCl. This point is a saddle point, a minimum for variation of the Cl-Cl distance and a maximum for the variation of the H-Cl distance. The classical barrier height for the reaction is 18.6 kJ mol⁻¹.”

Verder is gegeven:

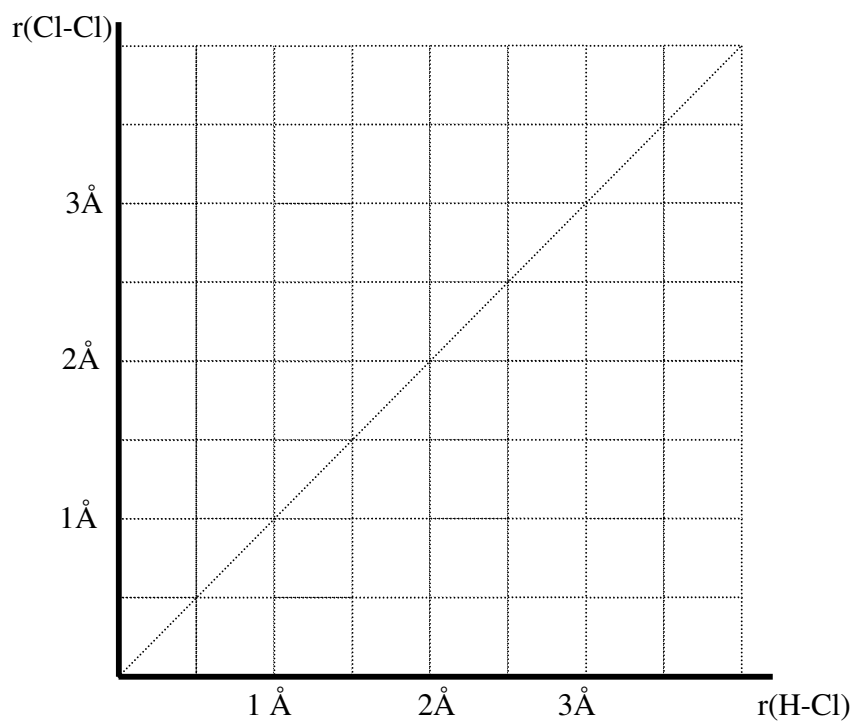
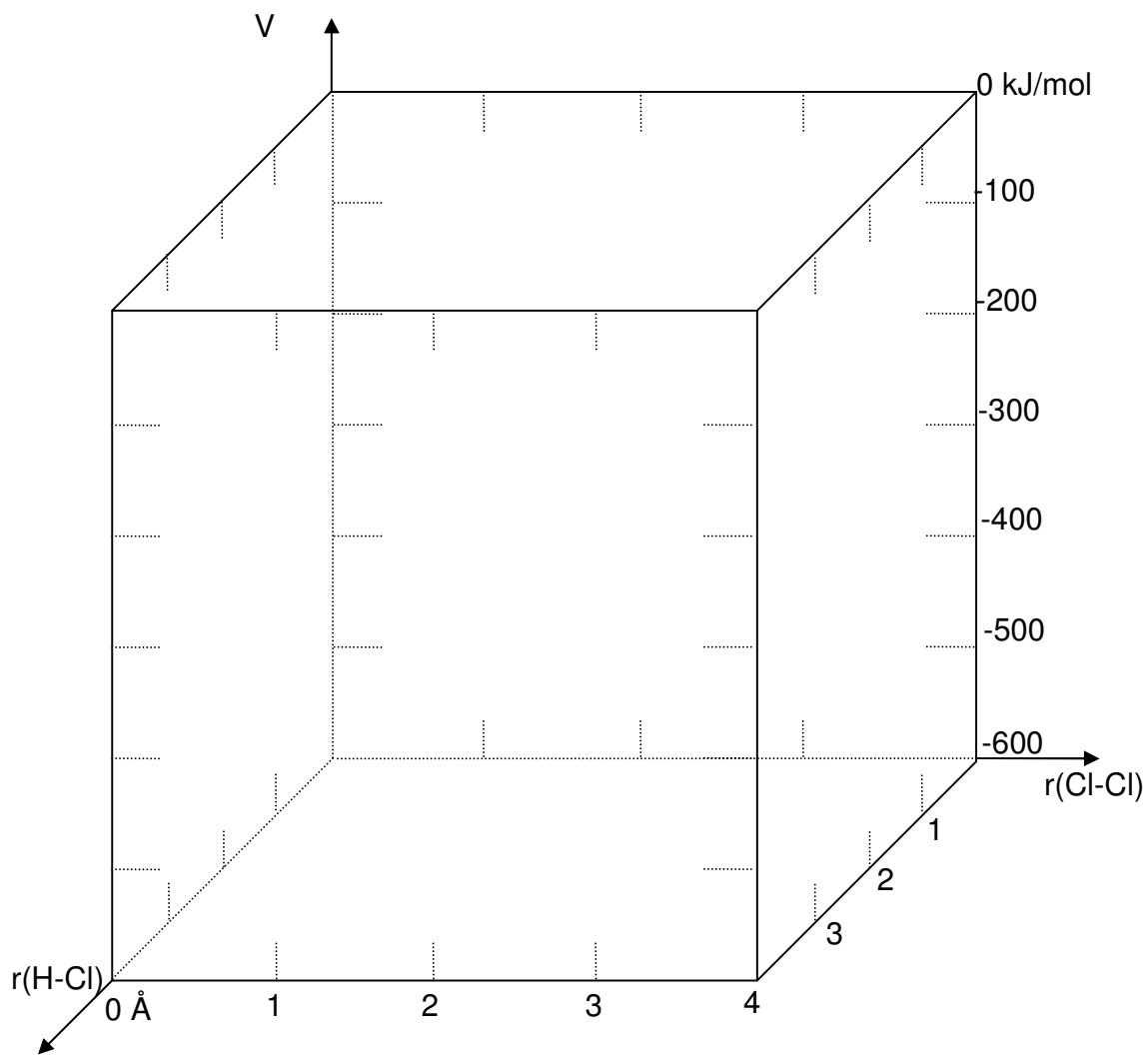
	D_e (kJ/mol)	r_e (pm)	β (m ⁻¹)
H^{35}Cl	445	127.5	$1.87 \cdot 10^{10}$
$^{35}\text{Cl}_2$	243	198.8	$2.00 \cdot 10^{10}$

- a) (5 punten) Plot in Excel of Maple met behulp van de gegevens in de tabel nauwkeurig de Morsepotentialen van Cl₂ en HCl 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 dit Maple worksheet of Excel spreadsheet op het eind van het tentamen in bij de aanwezige studentassistent. Geef de file een naam waarin “Opgave 2a” en jouw achternaam zijn verwerkt.

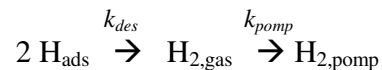
- b) (10 punten) Teken op de volgende bladzijde een nauwkeurig potentiaaloppervlak als functie van r(H-Cl) en r(Cl-Cl). Gebruik de passage uit het artikel van Visscher & Dyall voor keuze van de lokatie van de *transition state* en geef die exacte locatie duidelijk aan door projectie op het grondvlak.
- c) (10 punten) Teken de projectie van jouw potentiaaloppervlak met als resterende dimensies r(H-F) en (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 het reactiecoördinaatdiagram voor deze reactie en geef alle relevante energieën duidelijk aan.





VRAAG 3**ADSORPTIE EN DESORPTIE****(15 punten)**

Waterstof, H_2 , adsorbeert dissociatief en zonder noemenswaardige activeringsbarriere aan veel verschillende katalytische metaaloppervlakken, waaronder Pt, Ni, W. Als zo'n oppervlak wordt verwamd, leidt dit op enig moment tot recombinatieve desorptie. Onder vacuüm condities verblijft het gevormde H_2 slechts zeer korte tijd in de gasfase doordat het wordt verwijderd door een pomp. Deze sequentie van gebeurtenissen is te beschrijven met:



H_{ads} , $H_{2,gas}$ en $H_{2,pomp}$ staan respectievelijk voor atomair geadsorbeerd waterstof, waterstof in de gasfase en waterstof dat is verwijderd uit het systeem.

Stel dat we bij een lage initiële oppervlaktetemperatuur (T_0) een metaaloppervlak volledig bezetten met waterstofatomen, $\vartheta_H = 1$. Vervolgens wordt de temperatuur van oppervlak lineair in de tijd verhoogt met 1 K/s. Voor de tijdsafhankelijke temperatuur, $T(t)$, geldt daarom:

$$T(t) = T_0 + 1 \cdot t$$

en dus ook

$$dT(t)/dt = 1$$

Voor de bezetting van het oppervlak met waterstofatomen, $\vartheta_H(t)$, moet gelden dat

$$-d\vartheta_H(t)/dt = -k_{des} \cdot \vartheta_A(t)^2$$

met

$$k_{des}(t) = A \cdot e^{-(E_{des}/R \cdot T(t))}$$

E_{des} is de benodigde energie om associatief de desorberen. A is een pre-exponentieel factor. R is de gasconstante. Merk op dat k_{des} hier tijdsafhankelijk is vanwege de continu stijgende temperatuur!

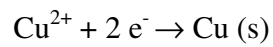
Voor $H_{2,gas}(t)$ moet gelden dat

$$-dH_2(t)/dt = +k_{des}(t) \cdot \vartheta_A^2 - k_{pomp} \cdot H_2(t)$$

- (3 punten) Stel in Maple het juiste stelsel op benodigde (differentiaal)vergelijkingen om dit systeem volledig te beschrijven.
- (2 punten) Los het stelsel *numeriek* op voor $E_{des} = 70$ kJ/mol en $A = 3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ met als overige randvoorwaarden: $\vartheta_A(0) = 1$, $H_2(0) = 0$, $T(0) = 100$ K en $k_{pomp} = 10$.
- (5 punten) Plot in twee losse grafieken $\vartheta_H(t)$ en $H_2(t)$ voor $t=0$ tot $t=300$ en becommentarieer *in het Maple worksheet* de vorm van de grafieken. Is de vorm logisch? Zo ja, waarom?
- (5 punten) Plot in een nieuwe grafiek de oplossingen voor $H_2(t)$ voor $t=0$ tot $t=300$ voor zowel $dT(t)/dt = 1$ als $dT(t)/dt = 3$ K/s en becommentarieer *in het Maple worksheet* alle verschillen van de grafieken.

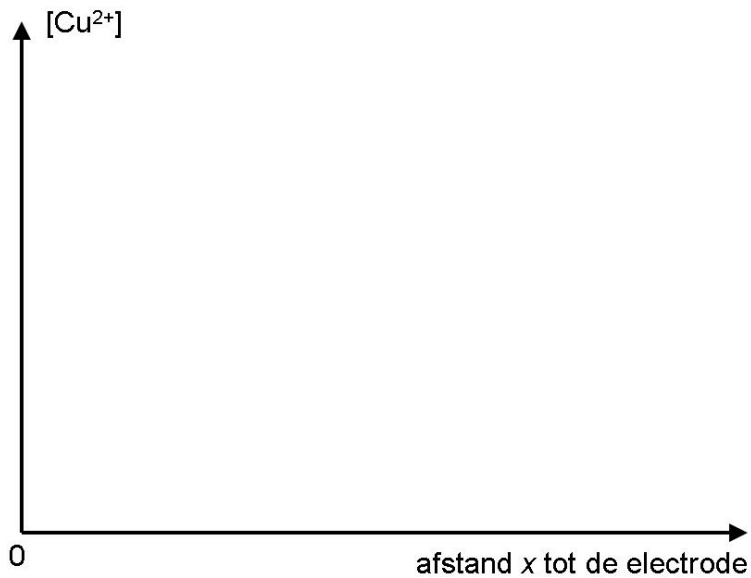
OPGAVE 4 ELEKTROCHEMIE (35 punten)

a) (6 punten) Beschouw de reductie van koper ionen in een halfcel:



Teken in de benedenstaande grafiek het concentratieprofiel van de concentratie van Cu^{2+} ionen, $[\text{Cu}^{2+}]$, dwz de concentratie als functie van de afstand tot het elektrodeoppervlak voor de volgende drie situaties:

- 1) Bij de evenwichtspotentiaal E^{eq}
- 2) Bij zeer negatieve potentiaal waarbij de reductie van de koper ionen diffusie gelimiteerd is
- 3) Bij een potentiaal tussen de eerste twee potentialen in, waarbij de reductie nog niet diffusie gelimiteerd is.



b) (6 punten) Stel dat we aan bovenstaande halfcel sucrose toevoegen, en we aannemen dat het enige effect dat deze toevoeging heeft de viscositeit van de oplossing te verhogen. Wordt de stroom die er loopt als het Cu^{2+} gereduceerd wordt onder diffusie-gelimiterde omstandigheden groter of kleiner? Licht je antwoord toe. Met welke vergelijking beschrijf je de verandering van de diffusie coefficient kwantitatief?

c) (3 punten) Wat is het verschil tussen een zwak en een sterk elektrolyt? Hoe bepaal je dat experimenteel?

- d) (20 punten) 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.