

Fysische Chemie en Kinetiek 2013-2014

Docenten/beoordelaars: prof. dr. Marc Koper en dr. Ludo Juurlink

17 april 2014 14:00-17:00 TBM computerzaal B

Naam:

Studentnummer:

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

Gebruik kladpapier om je antwoord uit te werken alvorens de essentiële berekeningen, waarden, schetsen of redenering over te nemen op dit origineel.

Bij dit tentamen mag je gebruik maken van de beschikbare computer, files op een USB memory stick, boeken, rekenmachine, aantekeningen en uitgeprinte versies van collegesheets en al het overige materiaal dat je denkt nodig te hebben.

Resultaten:

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

Totaal/Cijfer [= $9 \cdot (\text{totaal}/90) + 1$]

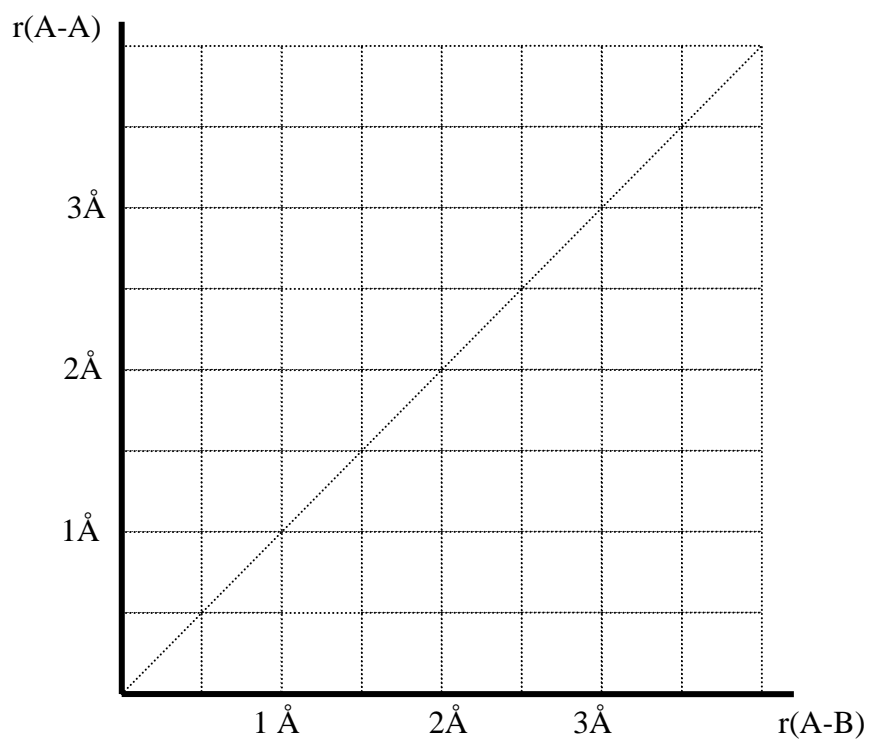
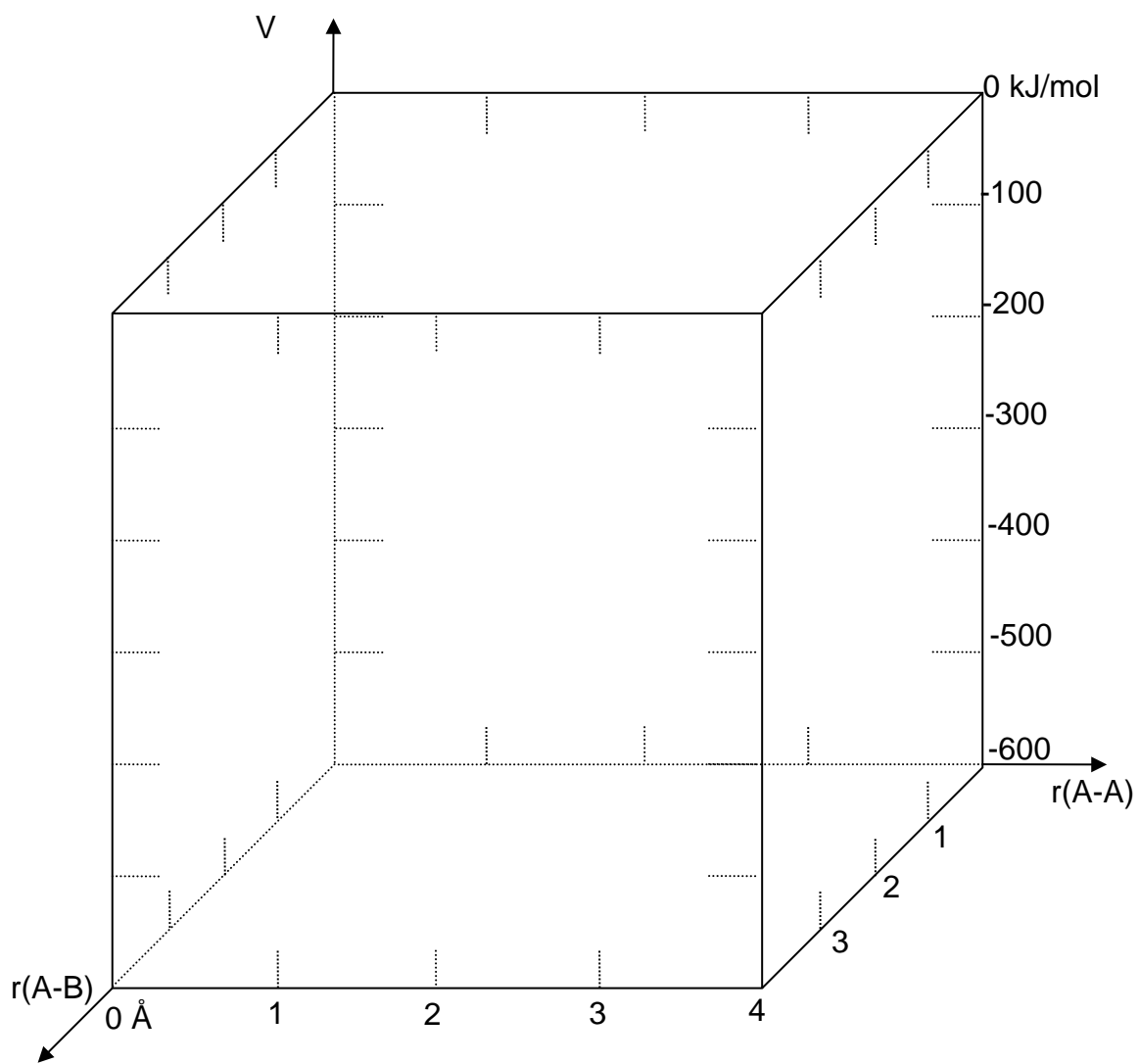
/90	
-----	--

OPGAVE 1 (20 punten)

De fictieve gasfase reactie $A_2 + B \rightarrow A + AB$ heeft een activeringsbarrière van 225 kJ/mol voor een benadering van B langs de interatomaire as van A_2 . Gegevens over A_2 en AB staan hieronder weergegeven.

	D_e (kJ/mol)	r_e (pm)	β (m^{-1})
A₂	600	100	$3 \cdot 10^{10}$
AB	450	150	$2 \cdot 10^{10}$

- a) (10 punten) Teken op basis van de potentiaalkrommen voor A_2 en AB en de gegeven activeringsbarrière op de volgende bladzijde een realistisch potentiaaloppervlak voor deze reactie. Gebruik hiervoor de getekende kubus. Let goed op de labels van de assen! Gebruik Maple of Excel om de potentiaalkrommen voor A_2 en AB te tekenen. Deze lever je niet in. Kies een aannemelijke locatie voor de *transition state*. Geef de geprojecteerde locatie van die *transition state* duidelijk aan op het grondvlak van de kubus.
- b) (10 punten) Teken in de onderste grafiek op de volgende bladzijde de 2-dimensionale projectie van jouw potentiaaloppervlak op het grondvlak tussen 0 tot 4 Å. Gebruik equipotentiaallijnen van -500, -400, -300, -200 en -100 kJ/mol en geef wederom duidelijk aan waar de *transition state* zit.



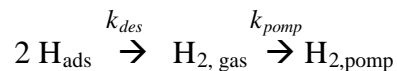
OPGAVE 2 MAPLE (25 punten)

Moleculair waterstof, H_2 , dissocieert eenvoudig en zonder een significante activeringsbarrière op een schoon Ni(111) oppervlak. De atomaire structuur van dit oppervlak is goed vergelijkbaar met het vlakke Ru oppervlak dat is beschreven in het Science artikel over ammonia vorming.

Wanneer de temperatuur van het Ni(111) oppervlak laag genoeg is blijven de geadsorbeerde waterstofatomen vast zitten. Bij een lage initiële oppervlaktetemperatuur (T_0) dissocieert H_2 tot een maximale bezettingsgraad $\vartheta_H = 1$ ML (monolaag). Wanneer daarna de temperatuur van het oppervlak wordt verhoogd volgt er associatieve desorptie van H_2 . We gaan uit van een lineaire temperatuurstijging van 2 K/s. De temperatuur van het Ni(111) oppervlak is daarom:

$$T(t) = T_0 + 2 \cdot t$$

Wanneer het H_2 desorbeert, wordt het zeer snel wordt weggepompt. Deze sequentie van gebeurtenissen is te beschrijven met de volgende 'elementaire' gebeurtenissen:



H_{ads} staat voor een geadsorbeerd waterstof atoom. $H_{2,gas}$ staat voor waterstof in de gasfase en $H_{2,pomp}$ staat voor waterstof dat is verwijderd uit het systeem.

a) (2 punten) Stel een differentiaalvergelijking op voor de eerste reactiestap. Gebruik ϑ_H voor de tijdsafhankelijke oppervlakteconcentratie van geadsorbeerd H en k_{des} voor de snelheidsconstante.

b) (2 punten) Stel dat de desorptie-energie, E_{des} , 120 kJ/mol is en de frequentiefactor $1 \cdot 10^{13} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Schrijf de Arrheniusvergelijking uit voor de tijdsafhankelijke k_{des} en vul deze in voor zover die bekend is.

$$k_{des}(t) =$$

c) (2 punten) Stel een differentiaalvergelijking op voor de tweede stap. Gebruik $p(H_2)$ voor de tijdsafhankelijke partiële druk van H_2 in het UHV systeem.

- d) (2 punten) Een derde differentiaalvergelijking beschrijft hoe de oppervlaktetemperatuur 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 (gemakkelijk) exact op te lossen.

- e) (8 punten) Start een nieuw Maple worksheet en voer het wiskundige model van drie differentiaalvergelijkingen *en* een definitie van $k_{des}(t)$ voor dit systeem in. Geef in het worksheet duidelijk aan welke symbolen welke betekenis hebben.
- f) (2 punten) Los het systeem numeriek op met als randvoorwaarden $\vartheta_{H,0} = 1$, geen initiële partiële druk van H_2 (dus $p(H_2)_0 = 0$), $T_0 = 100$ K en $k_{pomp} = 10$.
- g) (2 punten) Plot in Maple $p(H_2)$ 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.

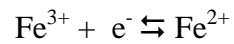
- h) (5 punten) Laat middels een grafiek in jouw Maple worksheet zien hoe voor deze 2^e orde desorptie de temperatuur op het maximum van de piek varieert met initiële bezettingsgraad. Kies voor $\vartheta_{H,0}$ de waarden die overeenkomen met 1, 0.5, 0.25 en 0.1 ML.

**Lever jouw Maple worksheet in middels de daarvoor bestemde map op de server.
Gebruik als naam voor jouw file: *jouwachternaam_jouwvoornaam_opgave3***

OPGAVE 3 MENGSELS/ELEKTROCHEMIE (30 punten)

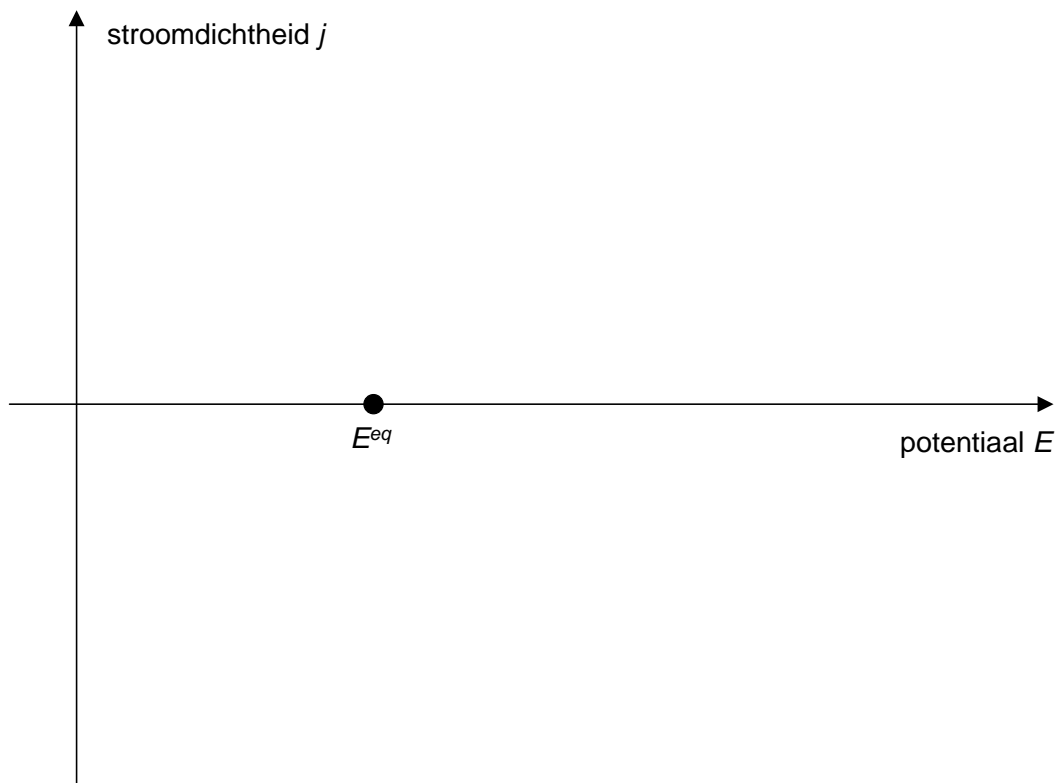
- a) (4 punten) Twee vluchtige vloeistoffen A en B hebben een dampdruk van respectievelijk $P^*_A = 112.4$ Torr en $P^*_B = 63.5$ Torr. Als de totale druk in de gasfase 90.2 Torr is bereken dan de molfracties x_A en y_A van A in de vloeistoffase en de gasfase als je aanneemt dat er sprake is van een ideaal mengsel.
- b) (2 punten) Stel dat in werkelijkheid de dampdruk boven het A-B mengsel lager is dan in het ideale geval. Wat zou dat betekenen voor de moleculaire interacties tussen A en B?
- c) (6 punten) Uitgaande van het Br_2 molecuul in vacuüm, wat zijn de drie bijdragen aan de vormingsenergie van het bromide ion in water? Geef ook aan of deze bijdragen positief of negatief zijn.

- d) (4 punten) Beschouw een halfcel waarvan de elektrodepotentiaal wordt gegeven door het volgende redox koppel:



Schrijf de Nernst vergelijking voor de evenwichtspotentiaal van deze redox reactie op en bereken de evenwichtspotentiaal voor een inerte platina elektrode in deze halfcel voor een oplossing van 0.01 M Fe^{3+} en 0.1 M Fe^{2+} . Neem aan dat de activiteitcoëfficiënt van beide ionen gelijk is aan 1.

- e) (4 punten) Teken in de onderstaande grafiek schematisch de stroom-potentiaal curve die je zou meten in de cel beschreven in opgave d) als de redox reactie reversibel is.



- f) (4 punten) Tijdens de diffusie gelimiteerde oxidatie van de Fe^{2+} ionen in de oplossing van opgave d), meten we een anodische grensstroomdichtheid van 118.2 mA cm^{-2} . Neem aan dat de diffusielaagdikte $\delta = 10^{-3} \text{ cm}$ is. Bereken de diffusiecoëfficiënt van Fe^{2+} .
- g) (3 punten) Wordt de stroom die er loopt als het Fe^{2+} geoxideerd wordt onder diffusie-gelimiteerde omstandigheden groter of kleiner als we sucrose aan de oplossing toevoegen? Geef een vergelijking voor het verband tussen diffusiecoëfficiënt en viscositeit.
- h) (3 punten) Wat is het verschil tussen een zwak en een sterk elektrolyt? Beschrijf hoe je dat experimenteel bepaalt je uit de conductiviteit van het elektrolyt.

OPGAVE 4 SCIENCE PAPERS ZUURSTOF REDUCTIE (15 punten)

- a) (4 punten) Welke redox reacties vinden plaats aan resp. de anode en de kathode van de PEM (Polymer Electrolyte Membrane) Brandstofcel en wat is de ideale (thermodynamische) waarde van de celspanning van zo'n PEM brandstofcel?
- b) (6 punten) Leg uit waarom de Pt₃Ni(111) elektrode een betere katalysator voor de zuurstof reductie is dan puur platina en wat de belangrijkste uitdagingen zijn om deze katalysator in een echte brandstofcel te gaan toepassen.

- c) (5 punten) Benoem 2 specifieke voordelen en 3 specifieke nadelen van de Fe-gebaseerde katalysator van Lefevre en Dodelet en collega's met betrekking tot de toepassing van deze katalysator in brandstofcellen.