

Tentamen: Fysische Chemie en Kinetiek (4052FYSCK-1415FWN)

Datum: 17-4-2015

Tijd/tijdsduur: 9:00-12:00; 3 uur

Plaats: Grote en Kleine Pastizaal, ChemE, Delft

Docent(en) en/of tweede lezer:

Prof. dr. M.T.M. Koper

Dr. L.B.F. Juurlink

Dit tentamen bestaat uit:

(aantal opgaven en gewicht per opgave)

1. (14)

2. (28)

3. (28)

4. (30)

Voldoendegrens is 55 punten (cijfer 6)

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

Pen, aantekeningen, boek, materiaal op USB stick, Excel op computer

Vermeld hieronder duidelijk: naam en studienummer

Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!

Veel succes!

Naam:.....

Studentnr.:.....

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3	Opgave 4
/14	/28	/28	/30

Totaal:

/100

Vraag 1 Kinetische gas theorie (14 punten)

- a) (5 punten) Bereken de “root-mean square” snelheid van een zuurstofmolecuul in de gasfase, bij 293 K.
- b) (5 punten). Bereken de diffusie coefficient van een zuurstofmolecuul in de gasfase bij 1 atm en een temperatuur van 293 K
- c) (4 punten) Wat is de meest waarschijnlijke snelheid voor een ééndimensionale snelheidsverdeling van een verzameling identieke gas moleculen? Waarom?

Vraag 2 Mengsels en elektrolyten (28 punten)

- a) (6 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. Bereken de samenstelling van de dampfase bij een totale druk van 65.3 Torr.
- b) (4 punten) Stel dat in werkelijkheid de dampdruk boven het toluen-benzeen mengsel hoger is dan in het ideale geval. Wat zou dat betekenen voor de moleculaire interacties tussen toluen en benzeen?
- c) (6 punten) Een bromide ion in water heeft een effectieve straal van 0.20 nm. Bereken daaruit de solvatatie energie van bromide ion in water in kJ mol^{-1} . 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?

- d) (6 punten) Bereken de Debye-Huckel screening lengte voor een 0.02 M FeCl_3 oplossing in water bij 273 K.
- e) (4 punten) Waarom zijn activiteitscoëfficiënten berekend met de Debye-Huckel theorie altijd kleiner dan 1, en waarom worden ze steeds kleiner met toenemende ionsterkte?

Vraag 3 Kinetiek (28 punten)

De gasfase-decompositie van distikstofpentoxide, N_2O_5 , heeft als uiteindelijke producten O_2 en NO_2 .

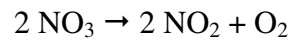
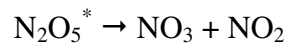
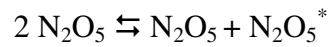
a) (4 punten) Geef de (stoichiometrisch kloppende!) reactievergelijking voor deze reactie en te verwachten reactie orde in N_2O_5 op basis van jouw vergelijking.

b) (4 punten) Is het wel *of* niet aannemelijk dat jouw antwoord bij vraag 3a een elementaire reactie is? Licht je antwoord toe in één zin en gebruik evt. de moleculaire structuur van reactant e/o product.

De reactieorde van de decompositie van $[\text{N}_2\text{O}_5]$ blijkt afhankelijk van de druk. Zowel een 1^e als 2^e orde afhankelijkheid kan worden vastgesteld.

c) (4 punten) Welk type reactiemechanisme verklaart de verschuiving van een 1^e naar een 2^e orde afhankelijkheid in gasfase-decomposities in het algemeen?

Stel dat de reactie het volgende mechanisme volgt:



- d) (10 punten) Stel een vergelijking op voor de vormingsnelheid van NO_2 waarbij je voor-evenwichtsbenadering maakt voor de decompositiesnelheid van N_2O_5^* en een steady-state benadering voor de concentratie van NO_3 .

e) (6 punten) Welke twee factoren bepalen de snelheid van een electronoverdrachtsreactie volgens de Marcus theorie?

Vraag 4 Elektrochemie en massa transport (30 punten)

Een platina elektrode met oppervlak van 0.2 cm^2 is geplaatst in een oplossing van 1 M HClO_4 . (Stel voor het gemak alle activiteitscoëfficiënten gelijk aan 1.) De enige deeltjes in oplossing zijn H^+ , ClO_4^- (dat niet reageert) en water. Er is *geen* H_2 in de oplossing voordat het experiment begint. De potentiaal van de platina elektrode in de halfcel wordt gevarieerd en gemeten t.o.v. een normaal waterstof elektrode (NHE). De reductie *stroom* aan de platina elektrode wordt gemeten als functie van de potentiaal. De gemeten data staan in onderstaande tabel.

E/V (vs.NHE)	i/mA
0.00	-0.11
-0.05	-0.285
-0.10	-0.773
-0.15	-2.104
-0.20	-5.73
-0.25	-15.52
-0.30	-42.43
-0.35	-115.1
-0.40	-312.9

- a) (6 punten) Geef de redox reactie voor de reactie van protonen naar waterstof, de Nernst vergelijking voor de evenwichtspotentiaal van de bijbehorende halfcel en de numerieke waarde van bijbehorende standaard evenwichtspotentiaal.

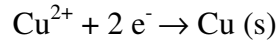
b) (6 punten) Plot de gemeten data en gebruik Excel om de Butler-Volmer parameters k_s en α te bepalen.

c) (6 punten) Gegeven de standaard evenwichtspotentialen:



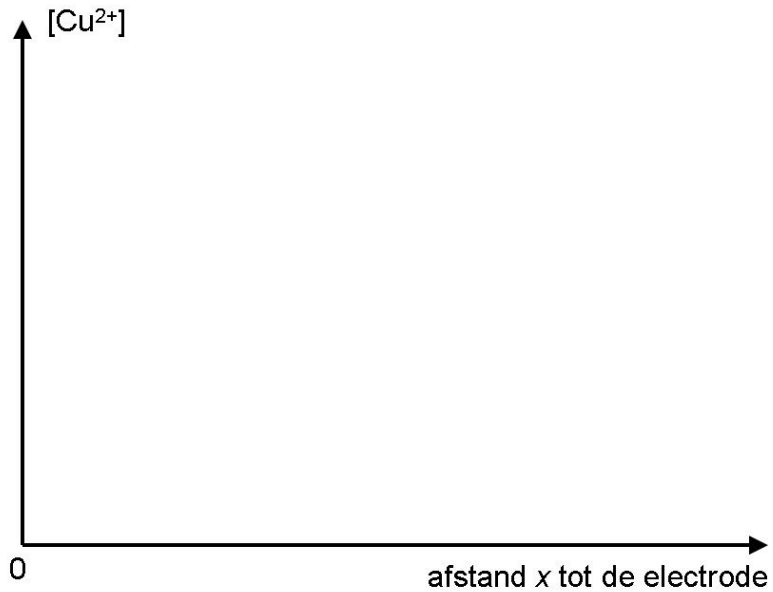
Bereken het oplosbaarheidsproduct van Cd(OH)_2 .

d) (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.



- e) (6 punten) Wat is het verschil tussen een zwak en een sterk elektrolyt? Als je zou beschikken over experimentele data van de conductiviteit van een elektrolyt als functie van de ingewogen concentratie, hoe zou je dan vaststellen of het electrolyt zwak of sterk is?