

**Tentamen: Fysische Chemie en Kinetiek (4052FYSCK-1516FWN)**

Datum: 4-4-2016

Tijd/tijdsduur: 13:30-16:30; 3 uur

Plaats: 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 punten  
2. ....28 punten  
3. .... 28 punten  
4. ....30 punten

Eindcijfer wordt bepaald door 90% tentamen + 10% toets resultaat. 5.5 is de voldoende grens. Eén uitzondering: 5.5 voor het tentamen is altijd voldoende, ongeacht de score voor de toetsen.

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:  
Pen, aantekeningen, boek, materiaal op USB stick, MS Office en Leids Blackboard 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
<b>/14</b>	<b>/28</b>	<b>/28</b>	<b>/30</b>

**Totaal:**

<b>/100</b>
-------------

### Vraag 1 Kinetische gas theorie (14 punten)

a) (6 punten) Bereken de gemiddelde snelheid van een koolstofmonoxide molecuul in de gasfase, bij 293 K.

b) (8 punten). Stel dat een (uitlaat)gas vervuild is met 1% koolstofmonoxide. Hoeveel koolstofmonoxide moleculen botsen per seconde met een platina oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$ , bij atmosferische druk en een temperatuur van 293 K?

## Vraag 2 Mengsels en elektrolyten (28 punten)

- a) (8 punten) Bij 298 K heeft benzeen een dampdruk van 96.4 Torr en toluen van 28.9 Torr. In een vat zit totaal 1 mol van een vloeibaar ideaal mengsel van toluen en benzeen, en totaal 4 mol dampfase. In de dampfase zit 80% benzeen. Bereken de samenstelling van de vloeistoffase, en de samenstelling van het totale vat (damp- en vloeistoffase).
- 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) Hoe zou je uit de vormingsenergie van het bromide ion in water (-104.0 kJ/mol) de ionstraal van het bromide ion kunnen uitrekenen? Je hoeft geen numerieke waarde te geven, alleen aan te geven hoe je het zou doen.
- d) (4 punten) Waarom zijn activiteitscoëfficiënten berekend met de Debye-Huckel theorie altijd kleiner dan 1, en waarom worden ze steeds kleiner met toenemende ionsterkte?

- e) (6 punten) Als we een waterige 2:2 elektrolytoplossing (dwz bestaande uit tweewaardige kationen en anionen) met een Debye-Hückel screening lengte van 10 nm willen maken (bij 298 K), hoeveel zout moeten we per liter oplossen, volgens het Debye-Hückel model?

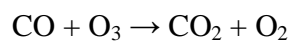
### Vraag 3 Kinetiek (28 punten)

- a) (6 punten) Aan een platina oppervlak in contact met koolmonoxide bij verschillende drukken worden de volgende bedekkingsgraden aan CO gemeten.

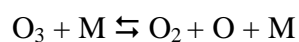
$P_{CO}/\text{atm}$	$\Theta_{CO}$
0.001	0.015
0.01	0.13
0.1	0.62
1	0.94
10	0.99

Neem aan dat de adsorptie van koolmonoxide voldoet aan de Langmuir isotherm. Leidt uit de Langmuir isotherm af hoe je  $\Theta_{CO}$  tegen  $P_{CO}$  kunt uitzetten zodanig dat je uit de helling van de curve  $K_{CO} = k_{ads}/k_{des}$  kunt bepalen. Geef de waarde voor  $K_{CO}$  door deze plot in Excel te maken.

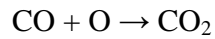
Voor de decompositie van koolmonoxide in de troposfeer hebben Harteck en Dondes (J.Chem.Phys. 1957) twee verschillende mechanismen voorgesteld. In het eerste mechanisme reageert CO direct met ozon tot  $CO_2$ :



Voor het tweede mechanisme vermoeden ze een soort evenwicht tussen  $O_3$ ,  $O_2$  en  $O$ , gemedieerd door een botsingspartner "M":



waarna CO reageert met O in een irreversibele reactie:



- b) (2 punten) Door welk mechanisme hebben Harteck en Dondes zich bij de formulering van hun tweede mechanisme laten inspireren?
- c) (2 punten) Geef de reactiesnelheidsvergelijking voor de vorming van  $\text{CO}_2$  als voldaan wordt aan het eerste mechanisme.
- d) (8 punten) Leidt met behulp van de steady-state benadering voor de concentratie van O de reactiesnelheidsvergelijking voor de vorming van  $\text{CO}_2$  als voldaan wordt aan het tweede mechanisme. Neem aan dat de concentraties van  $\text{O}_2$  en M constant zijn.

e) (4 punten) Bedenk een experiment waarmee je onderscheid kunt maken tussen de twee mechanismen voorgesteld door Harteck en Dondes.

f) (6 punten) Welke drie factoren bepalen de snelheid van een electron-overdrachtsreactie volgens de Marcus theorie?





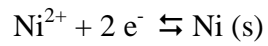
c) (4 punten) Welke spanning moet je minimaal op de batterij aanleggen als je hem wilt opladen? Hangt deze spanning van de pH van de electrolyt af?

d) (6 punten) Gegeven zijn ook de volgende standaard evenwichtspotentialen:



Bereken het oplosbaarheidsproduct van  $\text{Ni(OH)}_2$ .

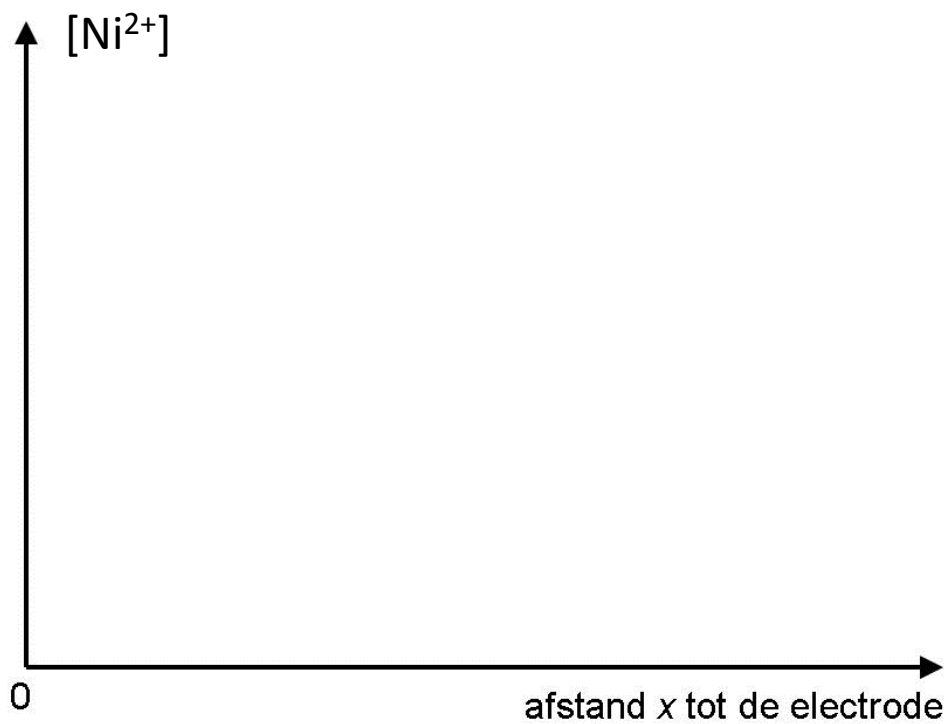
- e) (6 punten) Beschouw een nikkel elektrode in zuur elektrolyt met  $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ M}$  in een halfcel waarin de volgende redox reactie plaatsvindt:



$$E^0 = -0.257 \text{ V vs NHE}$$

Onder deze omstandigheden worden geen onoplosbare oxides of hydroxides gevormd. Schets in de benedenstaande grafiek het concentratieprofiel van de concentratie van  $\text{Ni}^{2+}$  ionen,  $[\text{Ni}^{2+}]$ , dwz de concentratie als functie van de afstand tot het elektrodeoppervlak voor de volgende drie situaties:

- 1) Bij de evenwichtspotentiaal  $E^{eq}$
- 2) Bij een potentiaal negatief tov  $E^{eq}$  waarbij de reductie van de nikkel ionen diffusie gelimiteerd is
- 3) Bij een potentiaal positief tov  $E^{eq}$



- e) (6 punten) Stel dat er een constante concentratie  $\text{Ni}^{2+}$  in de bulk oplossing zit die we  $C_{\text{bulk}}$  noemen, en stel dat we de oxidatiestroom mogen verwaarlozen. Leidt dan een vergelijking af voor de reductiestroom van  $\text{Ni}^{2+}$  naar  $\text{Ni(s)}$  waarmee je de stationaire (“steady-state”) stroom-spanningscurve van de  $\text{Ni}^{2+}$  reductie zou kunnen beschrijven, waarbij je zowel de kinetiek van de  $\text{Ni}^{2+}$  reductie als de diffusie van  $\text{Ni}^{2+}$  naar het elektrode oppervlak toe, meeneemt. Licht de betekenis van de verschillende termen in de vergelijking toe.