

Fysische Chemie en Kinetiek 2007-2008

Deeltentamen 02 **04 april 2008, 09-12 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.

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

SUCCES!

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3
/30	/30	/30

Totaal:

/90

Eindcijfer:

OPGAVE 1 KINETISCHE MODEL (30 punten totaal)

In de gasfase wordt decompositie van N_2O_5 tot NO_2 waargenomen:



Het mechanisme dat aan deze reactie ten grondslag ligt bestaat uit meerdere elementaire stappen.

- a) (5 punten) Verzin een eenvoudig mechanisme van minimaal drie realistische, elementaire stappen voor *reactie I*. Een evenwicht telt hier slechts als één stap! Geef de elementaire stappen hieronder weer.

Mocht je geen mechanisme van drie stappen kunnen verzinnen, gebruik er dan één van twee stappen om verder te gaan.

- b) (5 punten) Beschrijf jouw reactiemechanisme met een stelsel van differentiaalvergelijkingen.

c) (8 punten) Analyseer jouw stelsel m.b.v. een *steady state*, *rate determining step*, en/of andere benaderingen (bijv. extreme situaties voor initiële concentraties of verschillen in waarden van de verschillende reactiesnelheidskonstanten). Beschrijf de kenmerken van jouw stelsel zoveel mogelijk (denk bijvoorbeeld aan reactieorden, afhankelijkheden van relatieve waarden van de k 's, en welke grafieken je zou plotten).

d) (12 punten) Los jouw stelsel *numeriek* op in Maple en laat in één grafiek het verloop van alle concentraties als functie van de tijd zien. Gebruik herkenbare symbolen voor concentraties e/o voeg tekst ter uitleg toe. Kies eenvoudige waarden voor de reactiesnelheidskonstanten en initiële concentraties.

Stuur de Maple file op via de DROPBOX in BlackBoard met jouw naam als filenaam.

OPGAVE 2 POTENTIALOPPERVLAK (30 punten totaal)

Bij de reactie van een waterstofatoom met het waterstofchloride molecuul zijn er twee mogelijke reacties, namelijk abstractie en uitwisseling. Bij de abstractiereactie wordt moleculair waterstof gevormd, terwijl bij de uitwisselingsreactie de waterstofatomen verwisseld worden. We beschouwen de abstractiereactie met reactiesnelheidskonstanten k_f (voor de voorwaartse reactie) en k_r (voor de terugreactie):

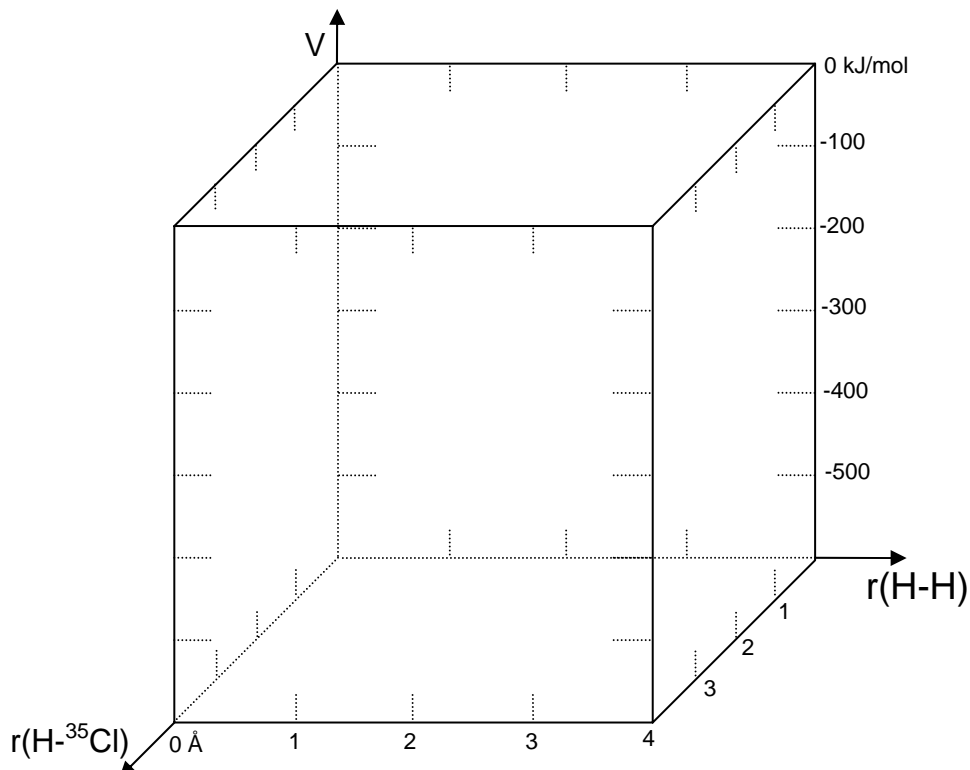


- a) (5 punten) Onderstaande tabel bevat de benodigde gegevens voor het berekenen van Morsepotentialen van H^{35}Cl en H_2 . Gebruik Maple of Excel om de Morsepotentialen van beide moleculen in één grafiek weer te geven.

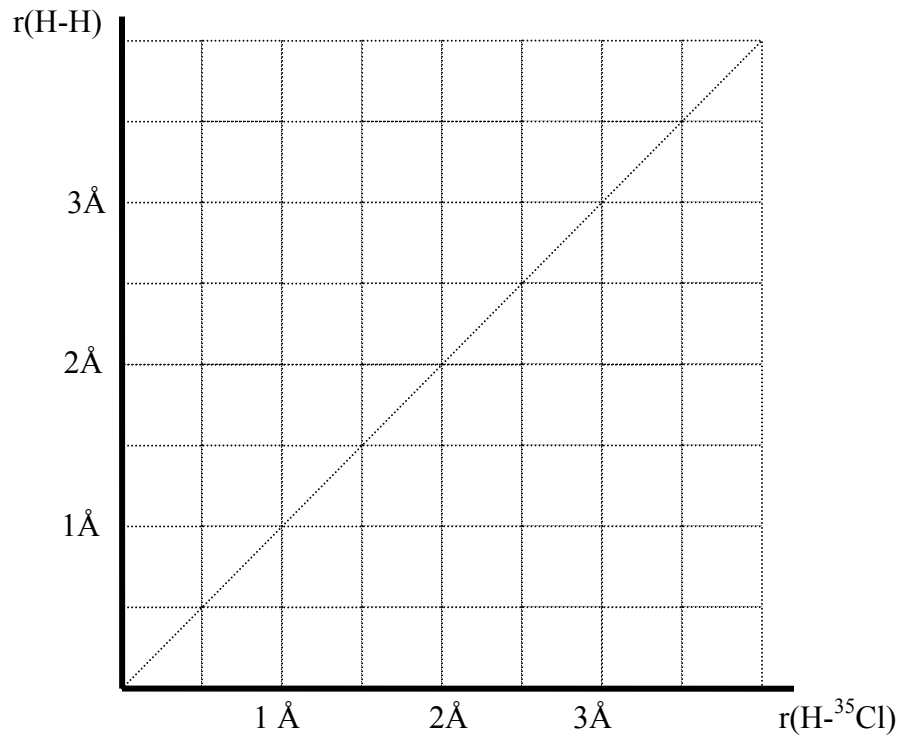
Stuur de Maple of Excel file op via de DROPBOX in BlackBoard met jouw naam als filenaam.

	D_e (kJ/mol)	r_e (pm)	β (pm^{-1})	ν_e (s^{-1})
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	445.5	127.5	0.0187	$8.97 \cdot 10^{13}$
$^1\text{H}_2$	458.0	74.1	0.0194	$1.32 \cdot 10^{14}$

- b) (10 punten) Teken hieronder zo nauwkeuring mogelijk een 3-dimensionaal potentiaaloppervlak dat bij deze reactie kan horen. Neem aan dat de activeringsbarrière in de voorwaartse richting van *reactie II* 33 kJ/mol is, gezien vanuit het diepste punt op de Morsepotentialaal van HCl. Kies een geschikte lokatie voor de transition state en geef door een projectie op het grondvlak de exacte lokatie hiervan aan. Let op de labels van de assen.

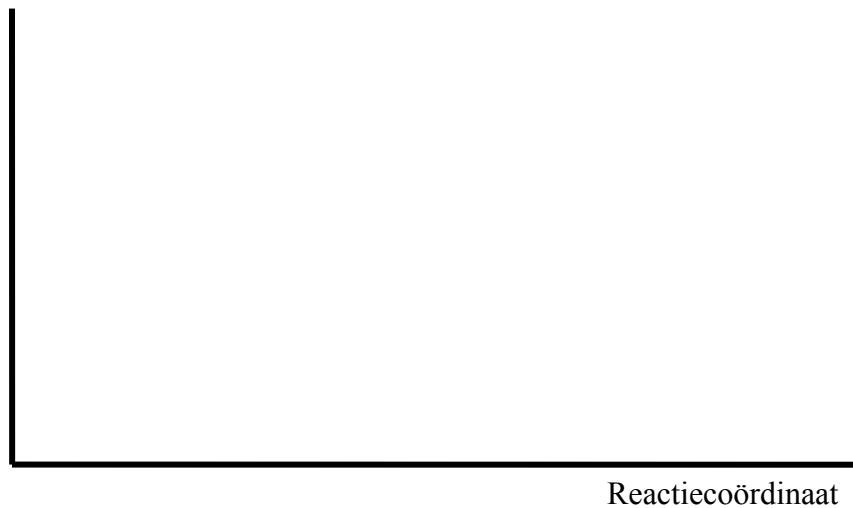


- c) (10 punten) Teken hieronder nauwkeurig een contourdiagram (*elbow potential*) van jouw potentiaaloppervlak met equipotentiaalijnen op -450, -425 en -400 kJ/mol. Geef wederom duidelijk aan waar jouw *transition state* ligt.



- d) (5 punten) Schets hieronder het bijbehorende reactiecoördinaatdiagram en geef alle relevante energieën aan.

V (kJ/mol)



OPGAVE 3 ELEKTROCHEMIE (30 punten totaal)

Open het artikel van Stamenkovic *et al.*, Science vol.**315** (2007) p.493 en het bijbehorende “News of the Week”, Science vol.**315** (2007) p.172 (zie links op Blackboard onder Course Documents/College01-9nov2007/Voorbereiding College C01).

- a) (15 punten) Beschrijf beknopt en in je eigen woorden de reden waarom de elektrochemische reductie van zuurstof katalytisch zo moeilijk is, en hoe Stamenkovic en collega's dit probleem proberen op te lossen. Geef daarbij ook aan bij welke potentiaal je *thermodynamisch* gezien zuurstof reductie verwacht, bij welke potentiaal dit aan platina praktisch plaatsvindt, en welke winst Stamenkovic et al. met hun materiaal bereikt hebben. NB je mag dit doen t.o.v. de referentie die Stamenkovic *et al.* gebruiken, nl. de reversibele waterstof elektrode (RHE) en aannemen dat die hetzelfde is als de normaal waterstof elektrode (NHE).

- b) (10 punten) De vorming van geadsorbeerd OH_{ads} aan een platina elektrode is een zeer belangrijk proces in veel katalytische reacties in brandstofcellen. Derhalve is het van belang te weten hoeveel OH er aan het Pt geadsorbeerd zit bij een gegeven elektrode potentiaal E . Leidt een vergelijking af voor θ_{OH} , de bedekkingsgraad aan OH, als functie van de potentiaal, aannemende dat OH_{ads} gevormd wordt uit water:



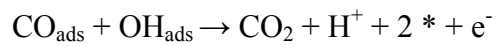
Neem aan dat de reactiesnelheidsconstanten voor de vorming van OH_{ads} , k_f , en voor de reductie van OH_{ads} terug naar water, k_b , allebei een functie zijn van de elektrode potentiaal E , in overeenstemming met het Butler-Volmer model, en combineer dit met een Langmuir isotherm. Geef aan welke aannames je maakt en wat de verschillende symbolen in je vergelijking betekenen. Maak met Maple/Excel of schets de vorm van de curve θ_{OH} vs. E .

Stuur de Maple of Excel file op via de DROPBOX in BlackBoard met jouw naam als filenaam.



- c) (5 punten) Veel brandstofcellen raken na verloop van tijd vergiftigd met koolmonoxide dat zich sterk aan het platina bindt. De elektrochemische oxidatie van geadsorbeerd CO_{ads} wordt in de literatuur vaak beschouwd in twee verschillende mechanismen:

“LH” mechanisme:



en “ER” mechanisme:



Waar staan de afkortingen “LH” en “ER” voor en verklaar waarom voor deze terminologie gekozen is.