

Tentamen: Fysische Chemie en Kinetiek (4052FYSCK-1718FWN)

Datum: 9-4-2018

Tijd/tijdsduur: 14:00-17:00; 3 uur

Plaats: C04/05, Gorlaeus Laboratorium, Leiden

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. (16)
2. (24)
3. (28)
4. (32)

Voldoendegrens is 55 punten (cijfer 6)

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:
Pen, aantekeningen, boek, rekenmachine

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
/16	/24	/28	/32

Totaal:

/100

Vraag 1 Kinetische gas theorie (16 punten)

a) (4 punten) Wat is de gemiddelde snelheid van een stikstof molecuul bij 298 K?

b) (6 punten). Wat is de gemiddelde vrije weglengte van een stikstof molecuul in
ultrahoog vacuum (10^{-12} atm) en een temperatuur van 298 K?

- c) (6 punten) Leid een vergelijking af voor de meest waarschijnlijke snelheid van een molecuul in twee dimensies.

Vraag 2 Mengsels en elektrolyten (24 punten)

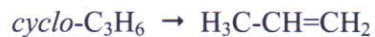
- a) (6 punten) Beschrijf het verschil tussen de wet van Raoult en de wet van Henry en wanneer ze van toepassing zijn.

- b) (6 punten) Boven een mengsel van twee vluchtige vloeistoffen A en B, met $x_A = 0.32$, en $P_A^* = 107.3$ Torr, is de totale druk 73.0 Torr. Bereken de fractie aan A in de gasfase en bereken P_B^* .
- 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 correct om de ionstralen zoals die bekend zijn uit kristalstructuren te gebruiken om de solvatatie-energie volgens het Born model te berekenen?

- d) (6 punten) Bereken de Debye-Huckel screening lengte voor een 0.4 M CaCl_2 oplossing in water bij 298 K. Hoe betrouwbaar acht je je antwoord, dwz hoe goed denk je dat je antwoord de werkelijkheid beschrijft? Licht toe.

Vraag 3 Kinetiek (28 punten)

In de gasfase reageert cyclopropan tot propen:



In deze opgave worden cyclopropan en propen respectievelijk aangeduid met CP en P.

- a) (12 punten) Neem aan deze reactie verloopt volgens een Lindemann mechanisme. Geef de bijbehorende reactievergelijkingen van het mechanisme, en leidt uitdrukkingen af voor de vormingssnelheid van P in zowel de voor-evenwichtsbenadering als de steady-state benadering.

Bij 760 K en hoge druk is de reactiesnelheid bij goede benadering 1^e orde in [CP]. Experimenten waarbij de reactiesnelheidsconstante, k , wordt bepaald bij verschillende temperaturen leidt tot $E_a = 275 \text{ kJ/mol}$. De pre-exponentiele factor blijkt $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

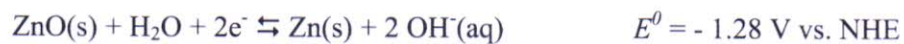
b) (4 punten) Leg uit waarom de reactie bij hoge druk 1^e orde in [CP] is.

c) (4 punten) Wat is de waarde en eenheid van reactiesnelheidsconstant k bij 760 K?

d) (8 punten) Beschrijf de relatie tussen de Marcus theorie voor de snelheid van electron-overdrachtsreacties en de Butler-Volmer theorie voor de potentiaal afhankelijkheid van de snelheid van elektrode reacties.

Vraag 4 Elektrochemie en massa transport (32 punten)

Veel miniatuur draagbare toepassingen, zoals bijvoorbeeld gehoorapparaten en andere medische hulpmiddelen, maken gebruik van zgn. "zinc-air" batterijen. Dergelijke batterijen gebruiken zuurstof uit de lucht aan de positieve elektrode. De redox reacties aan de twee elektroden en hun bijbehorende standaard evenwichtspotentialen in de batterij zijn:



- a) (6 punten) Schrijf de Nernst vergelijkingen voor de evenwichtspotentialen van beide halfcellen van de zinc-air batterij, en bereken hun waardes bij pH=13.

b) (6 punten) Welke totaalreactie verloopt er in de alkalische zinc-air batterij als je hem ontladst (d.w.z. als je de batterij als galvanische cel gebruikt)? Wat is de (ideale) celspanning? Hangt deze celspanning van de pH van het elektrolyt af?

c) (6 punten) In neutraal milieu vormt zich Zn(OH)_2 volgens de redox reactie $\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$. Bereken de standaardevenwichtspotentiaal voor deze redox reactie uit de standaard evenwichtspotentiaal voor het $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$ koppel, $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{ V}$ vs. NHE, en het oplosbaarheidsproduct van Zn(OH)_2 , $K_s = 3 \times 10^{-16}$.

