

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

Datum: 8-4-2015

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

Plaats: Computerzaal 0.20 van het gebouw van Civiele Techniek, 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) (6 punten) Bereken de “root-mean square” snelheid van een waterstofmolecuul in de gasfase, bij 298 K.

b) (8 punten). Hoeveel waterstofmoleculen botsen per seconde met een platina oppervlak van 1 cm^2 in de gasfase, bij een waterstofdruk van 1 atm en een temperatuur van 298 K?

Vraag 2 Mengsels en elektrolyten (28 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 $x_A = 0.40$, en $P_A^* = 108.4$ Torr, is de totale druk 73.0 Torr. Bereken de fractie aan A in de gasfase en bereken P_B^* .
- c) (6 punten) Beschrijf de drie verschillende bijdragen aan de vormingsenergie van een chloride ion in water, en geef van elke bijdrage aan of hij negatief (exotherm) of positief (endotherm) is.

d) (6 punten) Bereken de Debye-Huckel screening lengte voor een 0.1 M CaCl_2 oplossing in water bij 298 K.

e) (4 punten) Verwacht je dat de gemiddelde activiteitscoëfficiënt zoals je die zou berekenen uit de Debye-Huckel theorie (“limiting law”) voor de 0.1 M CaCl_2 oplossing van opgave 2d) *hoger* of *lager* is dan de echte gemiddelde activiteitscoëfficiënt? Licht je antwoord toe.

Vraag 3 Kinetiek (28 punten)

De reactie tussen H_2 en O_2 in de gasfase is zeer langzaam in de afwezigheid van een katalysator. Een mogelijk mechanisme voor deze langzame reactie dat is voorgesteld in de literatuur is:



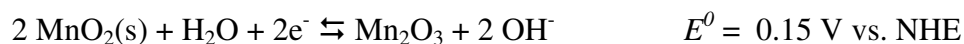
- a) (4 punten) Welke van deze twee stappen verwacht je dat de laagste snelheidsconstante heeft, en waarom?
- b) (4 punten) Schrijf de reactiesnelheidvergelijkingen voor alle reactanten, producten en intermediären in bovenstaand mechanisme.

- c) (6 punten) Leidt uit bovenstaand mechanisme een vergelijking af voor de snelheid waarmee water gevormd wordt door gebruik te maken van de steady-state benadering.
- d) (6 punten) In een NASA rapport uit 1973 is de snelheid van reactie 1 beschreven met de Arrhenius vergelijking. Als de concentraties van de gassen gegeven zijn in mol cm^{-3} , is de pre-exponentiele factor $A = 4.1 \times 10^{13}$. De activeringsenergie voor reactie 1 is 211.2 kJ/mol. Wat zijn de snelheidsconstanten voor reactie 1 bij 298 K en bij 1000 K? Vergeet de eenheid van de snelheidsconstante niet.

- e) (8 punten) Als er kleine metaaldeeltjes in de gasfase zijn, binden zowel H_2 als O_2 zich aan het metaaloppervlak. Geef vergelijkingen ("isothermen") voor de hoeveelheid geadsorbeerd H en O aan dat metaaloppervlak als functie van de temperatuur en de druk van H_2 en O_2 voor het geval dat:
- alleen H_2 in de gasfase is
 - alleen O_2 in de gasfase is
 - zowel H_2 als O_2 in de gasfase zijn. Neem aan dat er geen reactie tussen H and O plaatsvindt.

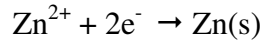
Vraag 4 Elektrochemie en massa transport (30 punten)

De alkalinebatterij die je in de winkel koopt bestaat uit een zink elektrode en een Mn(IV)oxide electrode met daartussen een alkalisch elektrolyt. De redox reacties aan de twee elektroden en hun bijbehorende standaard evenwichtspotentialen in de batterij zijn:



- a) (4 punten) Schrijf de Nernst vergelijking voor de evenwichtspotential de zink electrode
- b) (4 punten) Welke totaalreactie verloopt er in de alkalinebatterij als je hem ontladst (d.w.z. als je de batterij gebruikt)? Wat is de (ideale) celspanning?
- c) (6 punten) In neutraal milieu vormt zich Zn(OH)_2 volgens de redox reactie $\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-$. Bereken de standaardevenwichtspotential voor deze redox reactie uit de standaard evenwichtspotential voor het $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ koppel, $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V vs. NHE}$, en het oplosbaarheidsproduct van Zn(OH)_2 , $K_s = 3 \times 10^{-16}$.

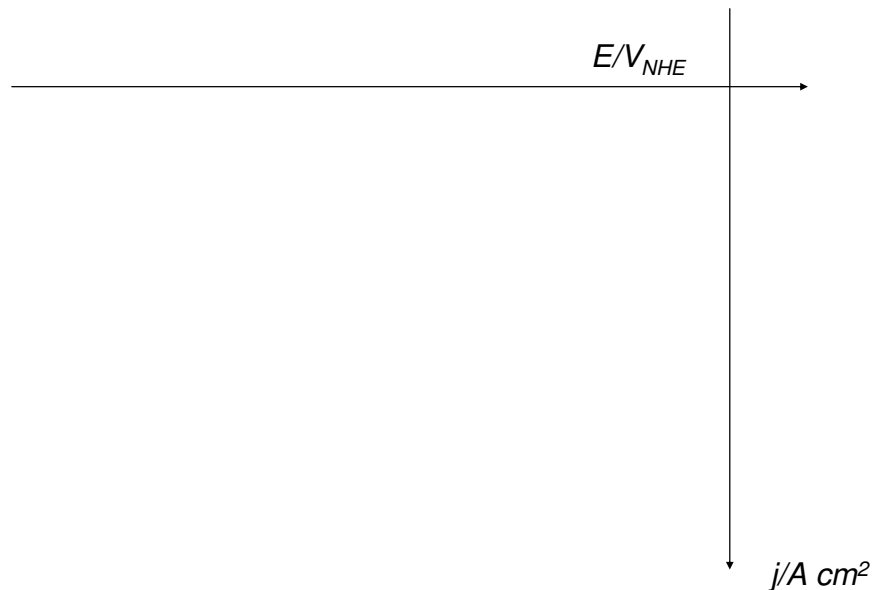
In zuur milieu lossen alle Zn oxides en Zn hydroxides op. Een zure oplossing van Zn^{2+} wordt gebruikt voor het elektrolytisch verzinken van staal. Tijdens het verzinken van staal vindt de volgende reactie plaats:



De onderstaande tabel geeft de reductiestroom gemeten voor deze reactie aan een inerte elektrode van 1.00 cm^2 voor een aantal verschillende potentialen. De concentratie aan Zn^{2+} in oplossing is 10 mM.

E/V vs NHE	i/A
-0.80	-0.00404
-0.825	-0.00614
-0.85	-0.101
-0.875	-0.149
-0.90	-0.234
-0.95	-0.464
-1.00	-0.733
-1.10	-1.069
-1.20	-1.141
-1.30	-1.155
-1.50	-1.155

- d) (2 punten) Plot de stroomdichtheid j tegen de potentiaal E in een Excel file en schets de curve in de figuur hier beneden.



e) (6 punten) Gebruik de gemeten data voor de potentialen 0.8-0.9 en Excel om de Butler-Volmer parameters k_s en α te bepalen. Waarom neem je bij deze bepalingen de andere data punten niet mee?

f) (4 punten) Bepaal uit de kathodische limietstroom de diffusiecoëfficiënt van Zn^{2+} .
Neem aan dat de diffusielaagdikte $0.1 \mu\text{m}$ is.

- g) (4 punten) Vaak voegt men aan een zinkoplossing tert-butanol toe om een mooiere en gladdere zinklaag te krijgen. Tert-butanol verhoogt de viscositeit van de oplossing. Wat gebeurt er met de kathodische limietstroom in de aanwezigheid van tert-butanol?