

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
2011/2012 Academic Session

January 2012

**KFE 331 – Special Topics In Physical Chemistry**  
*[Topik Khusus dalam Kimia Fizik]*

Duration : 3 hours  
*[Masa : 3 jam]*

---

Please check that this examination paper consists of TWELVE pages of printed material before you begin the examination.

**Instructions:**

Answer any **FIVE** (5) questions. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

- 2-

1. (a) Draw a general graph of the Lennard Jones potential energy. Based on the potential energy curve, discuss the physisorption and chemisorption of He gas on platinum metal surface.

(10 marks)

- (b) Differentiate between the physisorption and chemisorption processes.

(10 marks)

2. (a) State three techniques that can be used to characterise porosity.

(3 marks)

- (b) (i) The BET equation is given as

$$V_{\text{total}} = \frac{V_{\text{mono}} C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left( 1 + C \left( \frac{P}{P_0} \right) - \frac{P}{P_0} \right)}$$

Derive the following expression from the BET equation:

$$\frac{1}{V_{\text{total}} \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_{\text{mono}} C} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_{\text{mono}} C}$$

- (ii) A nitrogen gas adsorption isotherm experiment has been carried out at 77 K and the results are shown as follows:

|   |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Relative pressure $P/P_0$                       | 0.068 | 0.099 | 0.120 | 0.140 | 0.180 | 0.200 |
| Quantity adsorbed / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | 31.5  | 33.9  | 35.2  | 36.5  | 38.9  | 40.1  |

Using the data given in the table and the BET equation, determine the volume of adsorbate at full monolayer coverage, and specific surface area per gram solid.

Given that the cross sectional area of  $\text{N}_2$  molecule is  $0.162 \text{ nm}^2$  molecule<sup>-1</sup>.

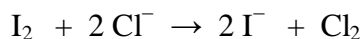
(17 marks)

...3/-

-3-

3. (a) Mesoporous materials are often known as molecular sieves similar to zeolites. Why? (3 marks)
- (b) What is an organic template? Describe briefly the roles of organic template in the synthesis of mesoporous materials. (8 marks)
- (c) Discuss three methods of surface modification for Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) to enable it to be used as catalysts. (9 marks)

4. (a) Consider the following oxidation-reduction reaction:



Calculate the standard potential of the reaction. What would be the effect of a catalyst?

Given the standard potentials:

$$E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = + 0.5355 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.3583 \text{ V}$$

(5 marks)

- (b) The heat of adsorption of CO on Pd (111) was determined at room temperature. It decreased from 35 to 20 kcal mol<sup>-1</sup> when the fractional coverage  $\theta$  increased from 0.1 to 0.45. Explain qualitatively this variation.

(5 marks)

-4-

(c) The adsorption of CO on a rhodium catalyst surface has been studied by the Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). The CO bonding of the adsorbed species exhibited lower vibrational frequencies (1870–2070  $\text{cm}^{-1}$ ) than that of free CO (2200  $\text{cm}^{-1}$ ).

- (i) Describe briefly the EELS method.
- (ii) Give the fundamental principle for the vibrational frequencies variations.

(10 marks)

5. (a) A gaseous molecule (A) is adsorbed on a solid surface (S) where the total accessible active sites is  $[S]_0$ . The adsorption is believed to be non-dissociative and follows the Langmuir type mechanism.

- (i) Express the mass balance at the surface. Define the fractional coverage  $\theta$ , and the volume of adsorbed molecules,  $V_m$ , at full coverage.
- (ii) Express the fractional coverage  $\theta$  as a function of isothermal equilibrium constant,  $K$ , and a pressure  $P$  of molecule A.

(iii) Express the ratio  $P/V$  as a function of  $K$ ,  $P$  and  $V_m$ .

(8 marks)

(b) Chemisorption of carbon monoxide at 25 °C on a nickel supported catalyst has been performed by the measurement of the volume adsorbed (NTP) as a function of the CO pressure. The results obtained are reported in the table below:

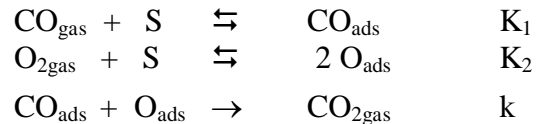
|                   |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| P / Torr          | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
| V / $\text{cm}^3$ | 10.2 | 18.6 | 25.5 | 31.5 | 36.9 | 41.6 | 41.6 |

- (i) Plot the graph of  $P/V$  as a function of  $1/V$ . Show that the Langmuir model fits well the results reported in the table.
- (ii) Calculate the adsorption constant,  $K_{\text{ads}}$ , and the monolayer volume,  $V_{\text{mono}}$ .
- (iii) Calculate the CO partial pressure corresponding to  $\theta = 0.99$ .

(12 marks)

-5-

6. The mechanism of the oxidation of CO by O<sub>2</sub> to CO<sub>2</sub> on a metal catalyst has been conducted under initial kinetics conditions. The study showed that the mechanism would be as follows:



It has been shown that i) the surface reaction between an adsorbed molecule of CO and an adsorbed atom of O is the rate determining step and ii) the chemisorption equilibrium for CO and O is fast established. Total surface area of accessible active sites is noted as [S]<sub>0</sub>.

- (a) Is the adsorption of CO and O associative or dissociative? (2 marks)
- (b) Give the adsorption equilibrium constants K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> for CO and O<sub>2</sub>, respectively. (4 marks)
- (c) What is the meaning of “initial kinetics conditions”? (2 marks)
- (d) Determine the theoretical rate equation. (6 marks)
- (e) In practice, the rate expression can be written as

$$r \approx \frac{k_{\text{exp}} P_{\text{CO}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

where k<sub>exp</sub> is the experimental rate constant. Explain this practical result. Clearly state the expression k<sub>exp</sub> as a function of the rate and equilibrium constants.

- (f) Does the proposed mechanism agree with the Langmuir-Hinshelwood or Eley-Rideal type? (4 marks)
- (2 marks)

-6-

7. (a) Zeolites and amorphous silica gel have porosity. Both materials can be used in catalytic reactions.
- (i) Discuss and compare both materials in terms of the pore size distribution, structure, acidity and surface properties.
  - (ii) What are the factors needed to be considered when choosing a zeolite for catalyzing the propylation of biphenyl?  
(5 marks)
- (b) Nanoparticles are defined as small objects sized below 1  $\mu\text{m}$  (1000 nm).
- (i) What are the advantages of using nanoparticles as catalysts and adsorbents?
  - (ii) What are the three main factors influencing the morphology of nanoparticles?
  - (iii) Describe a chemical method that can be used to synthesise nanoparticles.  
(10 marks)
- (c) Describe briefly the Photoelectron Spectroscopy (PES). What kind of information is obtained on solid samples when the photons used are X-ray (XPS technique) or UV beam (UPS technique)?  
(5 marks)

## TERJEMAHAN

---

### **Arahan:**

Jawab **LIMA** (5) soalan. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.

-8-

1. (a) Lukiskan graf tenaga keupayaan Lennard Jones. Berdasarkan lengkung tenaga keupayaan, bincangkan penjerapan fizik dan penjerapan kimia bagi gas He pada permukaan logam platinum. (10 markah)
- (b) Bezakan proses penjerapan fizik dan penjerapan kimia. (10 markah)
2. (a) Nyatakan tiga teknik yang boleh digunakan untuk mencirikan keliangan. (3 markah)
- (b) Persamaan BET diberikan sebagai

$$V_{\text{total}} = \frac{V_{\text{mono}} C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left( 1 + C \left( \frac{P}{P_0} \right) - \frac{P}{P_0} \right)}$$

Terbitkan persamaan di bawah daripada persamaan BET:

$$\frac{1}{V_{\text{total}} \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_{\text{mono}} C} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_{\text{mono}} C}$$

(5 markah)

- (c) Suatu eksperimen isoterm bagi penjerapan gas nitrogen telah dijalankan pada 77 K dan keputusannya ditunjukkan seperti berikut:

|   |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tekanan relatif P/P <sub>0</sub>                    | 0.068 | 0.099 | 0.120 | 0.140 | 0.180 | 0.200 |
| Kuantiti terjerap / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | 31.5  | 33.9  | 35.2  | 36.5  | 38.9  | 40.1  |

Dengan menggunakan data dalam jadual di atas dan persamaan BET, tentukan isipadu gas yang terjerap pada liputan mono-lapisan dan luas permukaan spesifik per gram pepejal.

Diberikan luas keratan rentas bagi molekul N<sub>2</sub> adalah 0.162 nm<sup>2</sup> molekul<sup>-1</sup>.

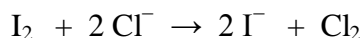
(12 markah)



-9-

3. (a) Bahan mesolintang sering dikenali sebagai penapis molekul sama seperti zeolit. Kenapa? (3 markah)
- (b) Apakah itu templat organik? Terangkan secara ringkas peranan templat organik dalam sintesis bahan mesolintang. (8 markah)
- (c) Bincangkan tiga kaedah pengubahsuaian permukaan bagi SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) untuk membolehkannya digunakan sebagai mangkin. (9 markah)

4. (a) Pertimbangkan tindak balas pengoksidaan-penurunan berikut:



Kirakan keupayaan piawai bagi tindak balas tersebut. Apakah kesan mangkin ke atas tindak balas ini?

Diberikan keupayaan piawai:

$$E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.5355 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.3583 \text{ V}$$

(5 markah)

- (b) Haba penjerapan CO pada Pd (111) telah ditentukan pada suhu bilik. Haba penjerapannya menurun dari 35 kepada 20 kcal mol<sup>-1</sup> apabila liputan pecahan  $\theta$  meningkat dari 0.1 kepada 0.45. Jelaskan secara kualitatif variasi ini. (5 markah)
- (c) Penjerapan CO pada permukaan mangkin rodium telah dikaji dengan Spektroskopi Kehilangan Tenaga Elektron (EELS). Ikatan CO bagi spesies yang terjerap menunjukkan frekuensi getaran (1870–2070 cm<sup>-1</sup>) yang lebih rendah berbanding CO bebas (2200 cm<sup>-1</sup>).
- (i) Terangkan secara ringkas kaedah EELS.
- (ii) Berikan prinsip asas bagi variasi frekuensi getaran. (10 markah)

5. (a) Suatu molekul gas (A) terjerap pada permukaan pepejal (S) dengan jumlah tapak aktif yang boleh diakses adalah  $[S]_0$ . Penjerapan dipercayai adalah tak terurai dan mematuhi mekanisme jenis Langmuir.
- (i) Nyatakan imbalan jisim di permukaan. Tentukan liputan pecahan  $\theta$ , dan jumlah molekul terjerap,  $V_m$  pada liputan penuh.
- (ii) Nyatakan liputan pecahan  $\theta$  sebagai fungsi pemalar keseimbangan isoterma,  $K$  dan tekanan  $P$  bagi molekul gas (A).
- (iii) Nyatakan nisbah  $P/V$  sebagai fungsi  $K$ ,  $P$  dan  $V_m$ .

(8 markah)

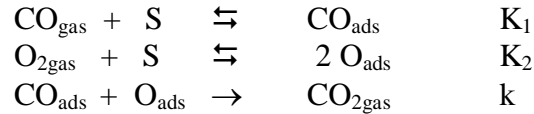
- (b) Penjerapan kimia karbon monoksida pada  $25\text{ }^\circ\text{C}$  di atas permukaan mangkin tersokong nikel telah dijalankan dengan pengukuran isipadu terjerap (NTP) sebagai fungsi tekanan CO. Keputusan yang diperoleh ditunjukkan dalam jadual di bawah:

|                     |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| P / Torr            | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
| V / cm <sup>3</sup> | 10.2 | 18.6 | 25.5 | 31.5 | 36.9 | 41.6 | 41.6 |

- (i) Plotkan graf  $P/V$  sebagai fungsi  $1/V$ . Tunjukkan bahawa model Langmuir berpadanan dengan keputusan yang dilaporkan dalam jadual.
- (ii) Kirakan pemalar penjerapan,  $K_{ads}$ , dan isipadu monolapisan,  $V_{mono}$ .
- (iii) Kirakan tekanan separa CO sepadan dengan  $\theta = 0.99$ .

(12 markah)

6. Mekanisme pengoksidaan CO oleh O<sub>2</sub> kepada CO<sub>2</sub> menggunakan suatu mangkin logam telah dijalankan dalam keadaan kinetik awal. Kajian tersebut menunjukkan bahawa mekanisme tersebut adalah seperti berikut:



Kajian tersebut menunjukkan bahawa i) tindak balas permukaan di antara molekul CO terjerap dan atom O terjerap adalah langkah penentu kadar dan ii) keseimbangan penjerapan kimia bagi CO dan O tercapai dengan cepat. Jumlah luas permukaan tapak yang dapat diakses dilabel sebagai [S]<sub>0</sub>.

- (a) Adakah penjerapan CO dan O secara bercantum atau terurai? (2 markah)
- (b) Berikan pemalar-pemalar penjerapan keseimbangan K<sub>1</sub> dan K<sub>2</sub> bagi CO dan O<sub>2</sub>, masing-masing. (4 markah)
- (c) Apakah yang dimaksudkan dengan "keadaan kinetik awal". (2 markah)
- (d) Tentukan persamaan kadar teoretikal. (6 markah)
- (e) Secara umum, ungkapan kadar boleh ditulis sebagai

$$r \approx \frac{k_{\text{exp}} P_{\text{CO}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

dengan k<sub>exp</sub> adalah pemalar kadar eksperimen. Terangkan keputusan praktikal ini. Nyatakan dengan jelas ungkapan k<sub>exp</sub> sebagai fungsi kadar dan pemalar keseimbangan.

(4 markah)

- (f) Adakah mekanisme yang dicadangkan sesuai dengan jenis Langmuir-Hinshelwood atau jenis Eley-Rideal?

(2 markah)

7. (a) Zeolit dan gel silika amorfus mempunyai keliangan. Kedua-dua bahan ini boleh digunakan sebagai mangkin dalam tindak balas.
- (i) Bincang dan bandingkan kedua-dua bahan ini dari segi taburan saiz keliangan, struktur, keasidan dan sifat-sifat permukaan.
  - (ii) Apakah faktor-faktor yang perlu dipertimbangkan apabila memilih zeolit untuk memungkinkan proses propilasi bifenil?  
(5 markah)
- (b) Nanopartikel ditakrifkan sebagai jirim kecil yang bersaiz dibawah 1  $\mu\text{m}$  (1000 nm)
- (i) Apakah kelebihan menggunakan nanopartikel sebagai mangkin dan penjerap?
  - (ii) Apakah tiga faktor utama yang mempengaruhi morfologi nanopartikel.
  - (iii) Jelaskan satu kaedah yang boleh digunakan untuk mensintesiskan nanopartikel.  
(10 markah)
- (c) Jelaskan secara ringkas Spektroskopi Fotoelektron (PES). Apakah jenis maklumat yang dapat diperoleh daripada sampel pepejal apabila foton yang digunakan adalah sinaran X (teknik XPS) atau sinaran UV (teknik UPS)?  
(5 markah)