

# Tentamen Chemische Thermodynamica MST1211TU

vrijdag 22 juni 2007, 9:00 – 12:00 uur

## Opgave 1: Essay (gewicht 1.5 uit 10 punten)

- Behandel in een essay (**maximaal één A4-kantje**) een onderwerp dat u interessant vindt, met behulp van de theorie die tot de stof van het college behoort.
- Gebruik hiervoor een **apart vel tentamenpapier** en schrijf daar géén stukken van andere vraagstukken op! Alleen **handgeschreven** essays zullen beoordeeld worden.
- De ingeleverde essays zullen ook worden beoordeeld op originaliteit en inventiviteit. Het beste essay zal de *Van 't Hoff award* worden uitgereikt.

## Opgave 2 (gewicht 4 uit 10 punten)

Hieronder een 25-tal meerkeuzevragen waarvan voor elke vraag één antwoord dient te worden aangekruist. Let op: de beoordeling is niet lineair, pas vanaf 80% goed is deze voldoende.

1. Het molair volume van lucht bij kamertemperatuur en omgevingsdruk kan, bij benadering, berekend worden als
  - $RT/p \approx 25 \text{ m}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 2,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
2. Bij de Boyle-temperatuur
  - domineren de aantrekkende moleculaire krachten.
  - domineren de afstotende moleculaire krachten.
  - gedraagt een willekeurig gas zich als een ideaal gas.**
  - gedraagt een gas zich als een "boiling fluid".
3. De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
  - druk, volume en dichtheid.
  - druk, temperatuur en molair volume.
  - druk, temperatuur en samenstelling.**
  - druk, entropie en samenstelling.
4. De uitdrukking  $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$  houdt in dat voor het Gibbs energieverval tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)T$
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)\Delta T$
  - $G_B \approx G_A - \Delta S(T_B - T_A)$
  - $G_B \approx G_A - S(T_B - T_A)$
5. De Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica houdt in dat wanneer zowel niet-expansie-arbeid als warmte met een systeem wordt uitgewisseld de enthalpie van het systeem niet verandert zolang
  - zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden toegevoegd.
  - de aan het systeem toegevoegde arbeid volledig wordt omgezet in warmte.**
  - de aan het systeem toegevoegde arbeid volledig wordt omgezet in expansie-arbeid.
  - zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden onttrokken.
6. De uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_i H_j^\circ dn_j$  houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})T$
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
  - $H_B \approx H_A + \Delta c_p (T_B - T_A)$
  - $H_B \approx H_A + c_p (T_B - T_A)$

7. In de uitdrukking  $dH = (1 - \alpha_T) V dp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j dn_j$  is  $\alpha_T = \left(\frac{V}{V}\right) \left(\frac{dV}{dp}\right)_T$  de isotherme expansiecoëfficiënt. Voor vloeistoffen en vaste stoffen is daardoor de drukafhankelijkheid van de enthalpie
- 0
  - temperatuur-onafhankelijk.
  - afhankelijk van het molair volume.**
  - onafhankelijk van het molair volume.
8. Het maximale rendement van een spontaan verlopend endotherm proces met Gibbs energieverandering  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  is
- 0.
  - $|\Delta G/\Delta H|$ .
  - $|\Delta H/\Delta G|$ .
  - 1.**
9. De relatie van Gibbs-Helmholtz en de ongelijkheid van Clausius zijn
- twee verschillende uitspraken.
  - gelijk voor irreversibele processen.
  - gelijk voor reversibele processen.**
  - identiek.
10. De uitspraak “de entropie van het heelal neemt constant toe” is
- pertinent onjuist.
  - waar omdat elk proces entropie produceert.**
  - waar omdat elk proces entropie met de omgeving uitwisselt.
  - waar omdat elk proces energie met de omgeving uitwisselt.
11. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{\Delta_r G^\circ / R\}$ .
  - $\exp\{\Delta_r G / (RT)\}$ .
  - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$ .**
  - $\exp\{-\Delta_r G / T\}$ .
12. Drukafhankelijkheid van de evenwichtsconstante van een chemische reactie
- is niet aanwezig.**
  - vindt alleen plaats bij spontane reacties.
  - vindt alleen plaats als er gassen bij de reactie betrokken zijn.
  - speelt een rol als bij de omzetting meer of minder moleculen ontstaan dan er gecreëerd worden.
13. Het coëxistentiegebied is
- de verzameling evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar in evenwicht kunnen bestaan.**
  - de projectie van een tweefasenlijn op een extensieve variabele.
  - het gebied waarin met de hefboomregel de compositie van de fasen bepaald kan worden.
  - de verzameling niet-evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar bestaan zonder in evenwicht te zijn.
14. Met de Clapeyron vergelijking kan met de helling van de fasenlijn
- de orde van de fasenovergang bepaald worden.
  - het teken van de fasenovergang bepaald worden.
  - de stabiliteit van de fasen bepaald worden.
  - de aard van de molaire volumeverandering bepaald worden.**
15. De Wet van de Corresponderende Toestanden zegt dat
- een systeem zich overal in de wereld op dezelfde manier gedraagt.
  - alle vloeistof-dampsystemen zich hetzelfde gedragen.
  - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen identiek zijn mits zij worden geschaald met de kritische temperatuur, druk en molair volume.**
  - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen op elkaar afgebeeld kunnen worden als de kookpunten gelijk worden gelegd.
16. De kooklijn ligt ten opzichte van de damplijn

- hoger in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.
  - hoger in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
  - lager in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.**
  - lager in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
17. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
  - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
  - 0.**
  - 1.
18. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
  - gassen bij de Boyle-temperatuur.
  - verdunde oplossingen.**
  - ideale oplossingen.
19. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
  - 0.
  - de partiële druk van het gas.**
  - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
20. De activiteit van een component in een oplossing heeft
- de dimensie mol/L.
  - de dimensie mol/kg.
  - dezelfde dimensie als de concentratie.
  - geen dimensie.**
21. Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie
- constant.**
  - minimaal.
  - maximaal.
  - een toenemende functie.
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
  - neemt toe.
  - neemt af.
  - streeft naar een maximum.**
23. Met Legendre transformaties kan men
- overgaan van een gesloten naar een open systeem.
  - toestandsvariabelen manipuleren.
  - van toestandsfunctie veranderen.**
  - Maxwell relaties vinden.
24. Met behulp van Euler's theorema kan
- een differentiaalvergelijking geïntegreerd worden.
  - een differentiaalvorm over de extensieve variabelen geïntegreerd worden.**
  - een differentiaalvorm over de intensieve variabelen geïntegreerd worden.
  - een integraalvorm naar de extensieve variabelen gedifferentieerd worden.
25. Maxwell relaties geven verbanden tussen
- thermodynamische variabelen van verschillende systemen.
  - intensieve thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.
  - extensieve thermodynamische variabelen van een systeem.
  - thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.**

### Opgave 3 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de daaropvolgende vragen. Alle waarden hebben betrekking op een temperatuur van 298 K.

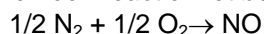
	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
N <sub>2</sub> (g)	–	–	192.5	29.1
NO (g)	90.2	86.6	210.8	29.8
NO <sub>2</sub> (g)	33.2	51.3	240.1	37.2
O <sub>2</sub> (g)	–	–	205.1	29.4
S (s)	–	–	31.8	22.6
SO <sub>2</sub> (g)	-296.8	-300.2	248.2	39.9
SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	-370.9	256.8	50.7

Bij de industriële productie van zwavelzuur volgens het loden kamer proces treedt de volgende reactie op  
 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$

Beantwoord de volgende vragen:

- a. Stel, dat de molaire (standaard) entropie van N<sub>2</sub> (g) bij 298 K niet gegeven was. Laat zien hoe met behulp van de Gibbs-Helmholtz-relatie uit de andere gegevens berekend kan worden.

We nemen een reactie met behulp waarvan we dit kunnen uitrekenen. Een voorbeeld is



Voor deze reactie zijn de vormingsenthalpie en Gibbs energie uit de tabel te halen en daarmee berekenen we de vormingsentropie als

$$\Delta_f S_{\text{NO}}^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ - \Delta_f G^\circ}{T} = \frac{90.2 - 86.6}{298} \times 10^3 = 12 \text{ J/(K mol)}$$

en dus geldt voor de standaard entropie

$$S_{\text{N}_2}^\circ = -2\Delta_f S_{\text{NO}}^\circ + 2S_{\text{NO}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ = -2 \times 12 + 2 \times 210.8 - 205.1 \text{ J/(K mol)} = 192.5 \text{ J/(K mol)}$$

- b. Bereken de standaard reactie-enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  van deze reactie bij 298 K.

De standaard reactie-enthalpie is te berekenen uit de vormingsenthalpieën uit de tabel

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{NO}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{NO}}^\circ + \Delta_f H_{\text{SO}_3}^\circ - \Delta_f H_{\text{NO}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{SO}_2}^\circ \\ &= 90.2 - 395.7 - 33.2 + 296.8 \text{ kJ/mol} = -41.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- c. Toon aan, dat de temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta_r H^\circ$  gering is.

De warmtecapaciteit van de reactie is gegeven door

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p &= c_{p,\text{NO}} + c_{p,\text{SO}_3} - c_{p,\text{NO}_2} - c_{p,\text{SO}_2} \\ &= 29.8 + 50.7 - 37.2 - 39.9 \text{ J/(K mol)} = 3.4 \text{ J/(K mol)} \end{aligned}$$

Dit is een klein getal vergeleken met de reactie-enthalpie van -41.9 kJ/mol. Zelfs bij een variatie van 300 K is er nog maar een paar procent verandering.

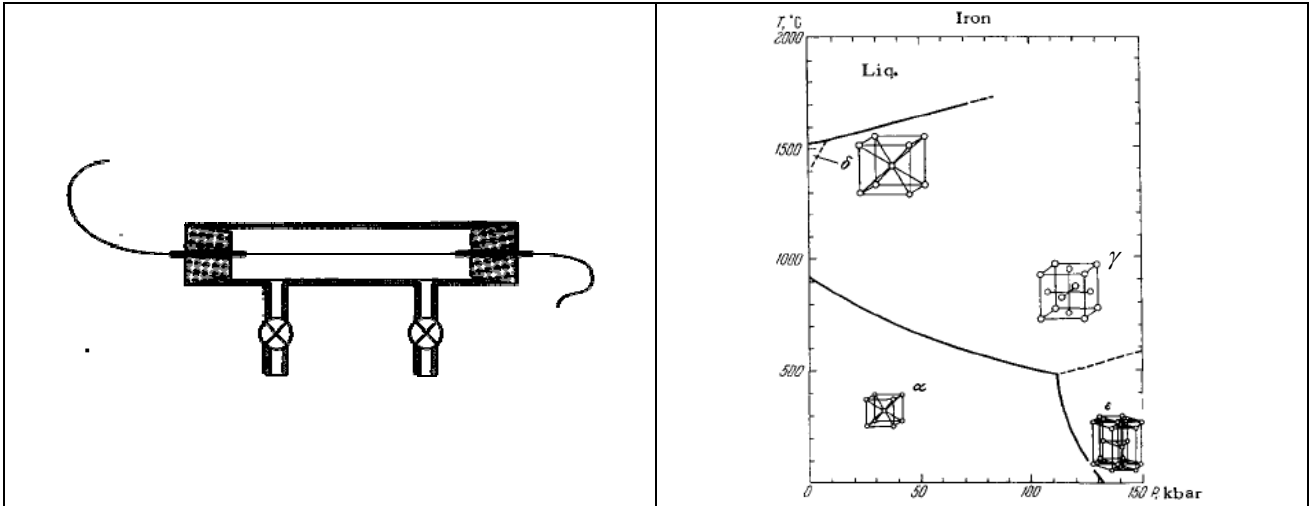
- d. Laat met behulp van een thermodynamisch criterium zien dat deze reactie bij 298 K spontaan kan verlopen.

Het criterium is het Gibbs energieverval tussen eind- en begintoestand. Dat is ook gelijk aan de Gibbs reactie-energie

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{NO}}^\circ &= \Delta_f G_{\text{NO}}^\circ + \Delta_f G_{\text{SO}_3}^\circ - \Delta_f G_{\text{NO}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{SO}_2}^\circ \\ &= 86.6 - 370.9 - 51.3 + 300.2 \text{ kJ/mol} = -35.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

De waarde is negatief, dus de reactie kan spontaan verlopen.

**Opgave 4** (gewicht 1.5 uit 10 punten)



Een ijzeren draad is geplaatst in een afgesloten glazen buis. Door de buis stroomt stikstofgas om een reactie tussen het ijzer en zuurstof te voorkomen. Over deze draad wordt een spanning van ongeveer 8 volt gezet. Wanneer de temperatuur van de draad boven de 910 °C komt, zakt de draad door. Als de spanning eraf gehaald wordt krijgt de draad zijn oorspronkelijke lengte terug.

a. Geef in het bovenstaande fase-diagram aan welk traject doorlopen wordt tijdens het experiment.

*We nemen aan dat het experiment wordt uitgevoerd bij omgevingsdruk. In de grafiek dient dan een lijn aangegeven te worden langs de verticale as vanaf ongeveer 25 °C naar 1000 °C.*

b. Welke faseovergang hangt samen met het doorzakken van de draad en wat concludeert u, op grond van bovenstaand experiment, met betrekking tot het verschil in molair volume tussen de twee fasen?

*De faseovergang die doorlopen wordt is die tussen de  $\alpha$ -fase (BCC) en de  $\gamma$ -fase (FCC). Het verschil in molair volume is*

$$\Delta V = V_{\gamma} - V_{\alpha} > 0$$

*omdat bij verwarming boven de 910 °C de draad doorzakt.*

c. Gegeven de molaire volumeverandering van de vorige deelvraag, wat concludeert u met betrekking tot het verschil in molaire entropie tussen de beide fasen?

*De helling van de fase-lijn tussen de  $\alpha$ -fase en de  $\gamma$ -fase is negatief. Volgens de Clapeyron-vergelijking*

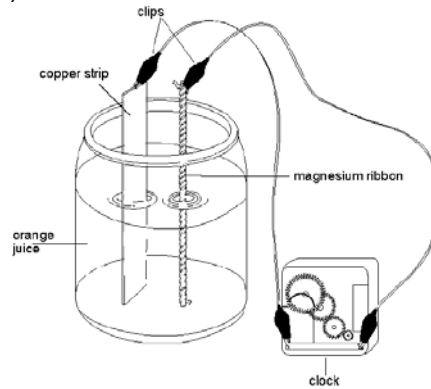
$$\frac{dp}{dT} = \frac{V_{\gamma} - V_{\alpha}}{S_{\gamma} - S_{\alpha}}$$

*is dan het teken van de entropieverandering negatief,  $\Delta S = S_{\gamma} - S_{\alpha} < 0$*

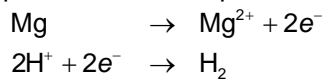
d. Hoe verandert het effect als het experiment zou worden uitgevoerd bij een druk van 50 kBar?

*Het effect verandert nauwelijks in grootte en aard; wel is de overgangstemperatuur lager.*

**Opgave 5** (gewicht 1.5 uit 10 punten)



Een elektrische klok is aangesloten op een magnesium en een koperen elektrode die beiden in een beker met sinaasappelsap zijn gestoken. Het sinaasappelsap is enigszins zuur en daarom zijn de relevante reacties die plaatsvinden het oplossen van magnesium en het ontstaan van waterstof aan de koperelektrode.



- a. De open spanning die gemeten wordt is 2.37 V bij pH = 1. Wat is het standaard Gibbs energieverval van dit proces?

*Het Gibbs energieverval wordt berekend als*

$$\Delta G^\circ = \nu_e F E^\circ = 2 \times 96498 \times 2.37 \text{ kJ/mol} = 457 \text{ kJ/mol}$$

*waarbij de stoichiometrische coëfficiënt voor de elektronen  $\nu_e = 2$  en het Gibbs energieverval wordt berekend per mol geproduceerd waterstof (of opgelost magnesium).*

- b. De gemiddelde stroom door de klok loopt is 2.6 mA en de spanning over de klok bedraagt 1.77 V. Bereken hieruit het verloren elektrische vermogen (arbeid per tijdseenheid) in het sinaasappelsap. Verwaarloos hierbij de chemische entropieproductie. In welke vorm verlaat dat verloren vermogen het systeem?

*De verloren arbeid is te berekenen uit het verschil tussen open spanning en belaste spanning vermenigvuldigd met de elektrische stroom*

$$P_{\text{lost}} = (E^\circ - E)I = (2.37 - 1.77) \times 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ W} = 1.56 \text{ mW}$$

*Dit wordt omgezet in warmte en afgestaan aan de omgeving, de reactie verloopt langzaam genoeg om maar een heel kleine temperatuurverhoging van het sinaasappelsap te bewerkstelligen.*

- c. Wat is de entropieproductie in dit systeem bij deze belasting?

*De entropieproductie is volgens het theorema van Gouy-Stodola gelijk aan*

$$\frac{dS}{dt} = \frac{P}{T} = \frac{1.56 \cdot 10^{-3}}{300} \text{ W/K} = 5.2 \mu\text{W/K}$$

- d. Wat ontbreekt om het maximale rendement van deze elektrochemische cel te kunnen bepalen?

*De onbekende is de enthalpie-verandering van het proces.*

# Tentamen Chemische Thermodynamica MST1211TU

vrijdag 22 juni 2007, 9:00 – 12:00 uur

## Opgave 1: Essay (gewicht 1.5 uit 10 punten)

- Behandel in een essay (**maximaal één A4-kantje**) een onderwerp dat u interessant vindt, met behulp van de theorie die tot de stof van het college behoort.
- Gebruik hiervoor een **apart vel tentamenpapier** en schrijf daar géén stukken van andere vraagstukken op! Alleen **handgeschreven** essays zullen beoordeeld worden.
- De ingeleverde essays zullen ook worden beoordeeld op originaliteit en inventiviteit. Het beste essay zal de *Van 't Hoff award* worden uitgereikt.

## Opgave 2 (gewicht 4 uit 10 punten)

Hieronder een 25-tal meerkeuzevragen waarvan voor elke vraag één antwoord dient te worden aangekruist. Let op: de beoordeling is niet lineair, pas vanaf 80% goed is deze voldoende.

1. Het molair volume van lucht bij kamertemperatuur en omgevingsdruk kan, bij benadering, berekend worden als
  - $RT/p \approx 25 \text{ m}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 2,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
2. Bij de Boyle-temperatuur
  - domineren de aantrekkende moleculaire krachten.
  - domineren de afstotende moleculaire krachten.
  - gedraagt een willekeurig gas zich als een ideaal gas.**
  - gedraagt een gas zich als een "boiling fluid".
3. De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
  - druk, volume en dichtheid.
  - druk, temperatuur en molair volume.
  - druk, temperatuur en samenstelling.**
  - druk, entropie en samenstelling.
4. De uitdrukking  $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$  houdt in dat voor het Gibbs energieverval tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)T$
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)\Delta T$
  - $G_B \approx G_A - \Delta S(T_B - T_A)$
  - $G_B \approx G_A - S(T_B - T_A)$
5. De Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica houdt in dat wanneer zowel niet-expansie-arbeid als warmte met een systeem wordt uitgewisseld de enthalpie van het systeem niet verandert zolang
  - zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden toegevoegd.
  - de aan het systeem toegevoegde arbeid volledig wordt omgezet in warmte.**
  - de aan het systeem toegevoegde arbeid volledig wordt omgezet in expansie-arbeid.
  - zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden onttrokken.
6. De uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_i H_j^\circ dn_j$  houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})T$
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
  - $H_B \approx H_A + \Delta c_p (T_B - T_A)$
  - $H_B \approx H_A + c_p (T_B - T_A)$

7. In de uitdrukking  $dH = (1 - \alpha_T) V dp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j dn_j$  is  $\alpha_T = \left(\frac{V}{V}\right) \left(\frac{dV}{dp}\right)_T$  de isotherme expansiecoëfficiënt. Voor vloeistoffen en vaste stoffen is daardoor de drukafhankelijkheid van de enthalpie
- 0
  - temperatuur-onafhankelijk.
  - afhankelijk van het molair volume.**
  - onafhankelijk van het molair volume.
8. Het maximale rendement van een spontaan verlopend endotherm proces met Gibbs energieverandering  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  is
- 0.
  - $|\Delta G/\Delta H|$ .
  - $|\Delta H/\Delta G|$ .
  - 1.**
9. De relatie van Gibbs-Helmholtz en de ongelijkheid van Clausius zijn
- twee verschillende uitspraken.
  - gelijk voor irreversibele processen.
  - gelijk voor reversibele processen.**
  - identiek.
10. De uitspraak “de entropie van het heelal neemt constant toe” is
- pertinent onjuist.
  - waar omdat elk proces entropie produceert.**
  - waar omdat elk proces entropie met de omgeving uitwisselt.
  - waar omdat elk proces energie met de omgeving uitwisselt.
11. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{\Delta_r G^\circ / R\}$ .
  - $\exp\{\Delta_r G / (RT)\}$ .
  - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$ .**
  - $\exp\{-\Delta_r G / T\}$ .
12. Drukafhankelijkheid van de evenwichtsconstante van een chemische reactie
- is niet aanwezig.**
  - vindt alleen plaats bij spontane reacties.
  - vindt alleen plaats als er gassen bij de reactie betrokken zijn.
  - speelt een rol als bij de omzetting meer of minder moleculen ontstaan dan er gecreëerd worden.
13. Het coëxistentiegebied is
- de verzameling evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar in evenwicht kunnen bestaan.**
  - de projectie van een tweefasenlijn op een extensieve variabele.
  - het gebied waarin met de hefboomregel de compositie van de fasen bepaald kan worden.
  - de verzameling niet-evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar bestaan zonder in evenwicht te zijn.
14. Met de Clapeyron vergelijking kan met de helling van de fasenlijn
- de orde van de fasenovergang bepaald worden.
  - het teken van de fasenovergang bepaald worden.
  - de stabiliteit van de fasen bepaald worden.
  - de aard van de molaire volumeverandering bepaald worden.**
15. De Wet van de Corresponderende Toestanden zegt dat
- een systeem zich overal in de wereld op dezelfde manier gedraagt.
  - alle vloeistof-dampsystemen zich hetzelfde gedragen.
  - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen identiek zijn mits zij worden geschaald met de kritische temperatuur, druk en molair volume.**
  - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen op elkaar afgebeeld kunnen worden als de kookpunten gelijk worden gelegd.
16. De kooklijn ligt ten opzichte van de damplijn



- hoger in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.
  - hoger in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
  - lager in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.**
  - lager in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
17. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
  - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
  - 0.**
  - 1.
18. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
  - gassen bij de Boyle-temperatuur.
  - verdunde oplossingen.**
  - ideale oplossingen.
19. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
  - 0.
  - de partiële druk van het gas.**
  - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
20. De activiteit van een component in een oplossing heeft
- de dimensie mol/L.
  - de dimensie mol/kg.
  - dezelfde dimensie als de concentratie.
  - geen dimensie.**
21. Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie
- constant.**
  - minimaal.
  - maximaal.
  - een toenemende functie.
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
  - neemt toe.
  - neemt af.
  - streeft naar een maximum.**
23. Met Legendre transformaties kan men
- overgaan van een gesloten naar een open systeem.
  - toestandsvariabelen manipuleren.
  - van toestandsfunctie veranderen.**
  - Maxwell relaties vinden.
24. Met behulp van Euler's theorema kan
- een differentiaalvergelijking geïntegreerd worden.
  - een differentiaalvorm over de extensieve variabelen geïntegreerd worden.**
  - een differentiaalvorm over de intensieve variabelen geïntegreerd worden.
  - een integraalvorm naar de extensieve variabelen gedifferentieerd worden.
25. Maxwell relaties geven verbanden tussen
- thermodynamische variabelen van verschillende systemen.
  - intensieve thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.
  - extensieve thermodynamische variabelen van een systeem.
  - thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.**

### Opgave 3 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de daaropvolgende vragen. Alle waarden hebben betrekking op een temperatuur van 298 K.

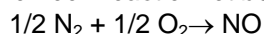
	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
N <sub>2</sub> (g)	–	–	192.5	29.1
NO (g)	90.2	86.6	210.8	29.8
NO <sub>2</sub> (g)	33.2	51.3	240.1	37.2
O <sub>2</sub> (g)	–	–	205.1	29.4
S (s)	–	–	31.8	22.6
SO <sub>2</sub> (g)	-296.8	-300.2	248.2	39.9
SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	-370.9	256.8	50.7

Bij de industriële productie van zwavelzuur volgens het loden kamer proces treedt de volgende reactie op  
 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$

Beantwoord de volgende vragen:

- a. Stel, dat de molaire (standaard) entropie van N<sub>2</sub> (g) bij 298 K niet gegeven was. Laat zien hoe met behulp van de Gibbs-Helmholtz-relatie uit de andere gegevens berekend kan worden.

We nemen een reactie met behulp waarvan we dit kunnen uitrekenen. Een voorbeeld is



Voor deze reactie zijn de vormingsenthalpie en Gibbs energie uit de tabel te halen en daarmee berekenen we de vormingsentropie als

$$\Delta_f S_{\text{NO}}^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ - \Delta_f G^\circ}{T} = \frac{90.2 - 86.6}{298} \times 10^3 = 12 \text{ J/(K mol)}$$

en dus geldt voor de standaard entropie

$$S_{\text{N}_2}^\circ = -2\Delta_f S_{\text{NO}}^\circ + 2S_{\text{NO}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ = -2 \times 12 + 2 \times 210.8 - 205.1 \text{ J/(K mol)} = 192.5 \text{ J/(K mol)}$$

- b. Bereken de standaard reactie-enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  van deze reactie bij 298 K.

De standaard reactie-enthalpie is te berekenen uit de vormingsenthalpieën uit de tabel

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{NO}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{NO}}^\circ + \Delta_f H_{\text{SO}_3}^\circ - \Delta_f H_{\text{NO}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{SO}_2}^\circ \\ &= 90.2 - 395.7 - 33.2 + 296.8 \text{ kJ/mol} = -41.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- c. Toon aan, dat de temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta_r H^\circ$  gering is.

De warmtecapaciteit van de reactie is gegeven door

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p &= c_{p,\text{NO}} + c_{p,\text{SO}_3} - c_{p,\text{NO}_2} - c_{p,\text{SO}_2} \\ &= 29.8 + 50.7 - 37.2 - 39.9 \text{ J/(K mol)} = 3.4 \text{ J/(K mol)} \end{aligned}$$

Dit is een klein getal vergeleken met de reactie-enthalpie van -41.9 kJ/mol. Zelfs bij een variatie van 300 K is er nog maar een paar procent verandering.

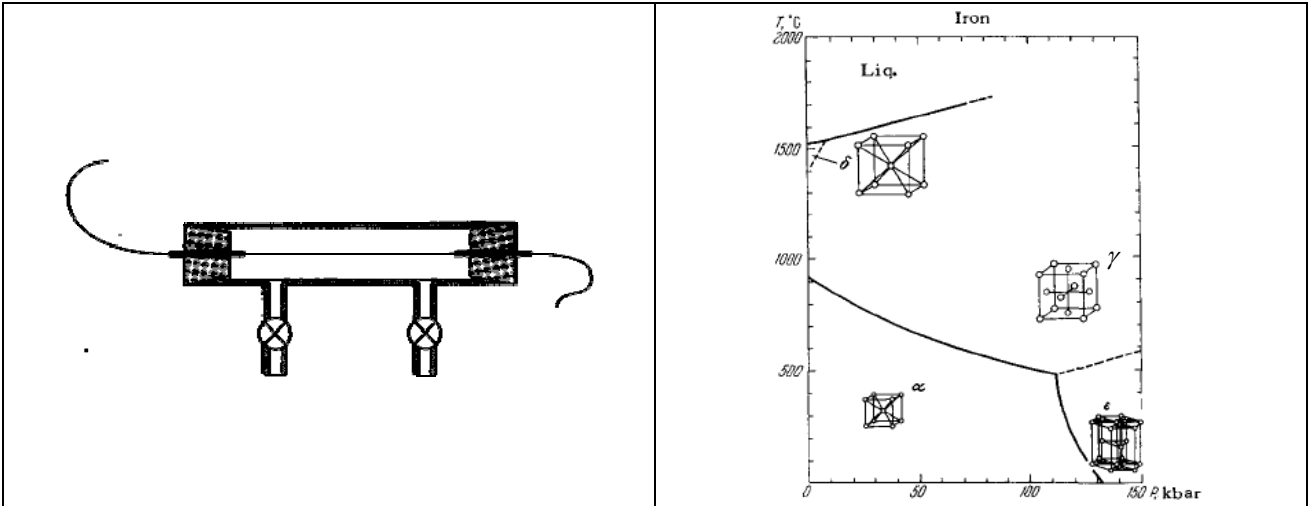
- d. Laat met behulp van een thermodynamisch criterium zien dat deze reactie bij 298 K spontaan kan verlopen.

Het criterium is het Gibbs energieverval tussen eind- en begintoestand. Dat is ook gelijk aan de Gibbs reactie-energie

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{NO}}^\circ &= \Delta_f G_{\text{NO}}^\circ + \Delta_f G_{\text{SO}_3}^\circ - \Delta_f G_{\text{NO}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{SO}_2}^\circ \\ &= 86.6 - 370.9 - 51.3 + 300.2 \text{ kJ/mol} = -35.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

De waarde is negatief, dus de reactie kan spontaan verlopen.

**Opgave 4** (gewicht 1.5 uit 10 punten)



Een ijzeren draad is geplaatst in een afgesloten glazen buis. Door de buis stroomt stikstofgas om een reactie tussen het ijzer en zuurstof te voorkomen. Over deze draad wordt een spanning van ongeveer 8 volt gezet. Wanneer de temperatuur van de draad boven de 910 °C komt, zakt de draad door. Als de spanning eraf gehaald wordt krijgt de draad zijn oorspronkelijke lengte terug.

a. Geef in het bovenstaande fase-diagram aan welk traject doorlopen wordt tijdens het experiment.

*We nemen aan dat het experiment wordt uitgevoerd bij omgevingsdruk. In de grafiek dient dan een lijn aangegeven te worden langs de verticale as vanaf ongeveer 25 °C naar 1000 °C.*

b. Welke faseovergang hangt samen met het doorzakken van de draad en wat concludeert u, op grond van bovenstaand experiment, met betrekking tot het verschil in molair volume tussen de twee fasen?

*De faseovergang die doorlopen wordt is die tussen de  $\alpha$ -fase (BCC) en de  $\gamma$ -fase (FCC). Het verschil in molair volume is*

$$\Delta V = V_{\gamma} - V_{\alpha} > 0$$

*omdat bij verwarming boven de 910 °C de draad doorzakt.*

c. Gegeven de molaire volumeverandering van de vorige deelvraag, wat concludeert u met betrekking tot het verschil in molaire entropie tussen de beide fasen?

*De helling van de fase-lijn tussen de  $\alpha$ -fase en de  $\gamma$ -fase is negatief. Volgens de Clapeyron-vergelijking*

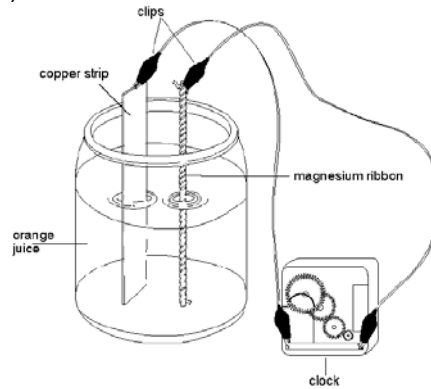
$$\frac{dp}{dT} = \frac{V_{\gamma} - V_{\alpha}}{S_{\gamma} - S_{\alpha}}$$

*is dan het teken van de entropieverandering negatief,  $\Delta S = S_{\gamma} - S_{\alpha} < 0$*

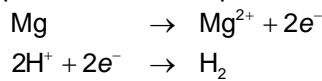
d. Hoe verandert het effect als het experiment zou worden uitgevoerd bij een druk van 50 kBar?

*Het effect verandert nauwelijks in grootte en aard; wel is de overgangstemperatuur lager.*

**Opgave 5** (gewicht 1.5 uit 10 punten)



Een elektrische klok is aangesloten op een magnesium en een koperen elektrode die beiden in een beker met sinaasappelsap zijn gestoken. Het sinaasappelsap is enigszins zuur en daarom zijn de relevante reacties die plaatsvinden het oplossen van magnesium en het ontstaan van waterstof aan de koperelektrode.



- a. De open spanning die gemeten wordt is 2.37 V bij pH = 1. Wat is het standaard Gibbs energieverval van dit proces?

*Het Gibbs energieverval wordt berekend als*

$$\Delta G^\circ = \nu_e F E^\circ = 2 \times 96498 \times 2.37 \text{ kJ/mol} = 457 \text{ kJ/mol}$$

*waarbij de stoichiometrische coëfficiënt voor de elektronen  $\nu_e = 2$  en het Gibbs energieverval wordt berekend per mol geproduceerd waterstof (of opgelost magnesium).*

- b. De gemiddelde stroom door de klok loopt is 2.6 mA en de spanning over de klok bedraagt 1.77 V. Bereken hieruit het verloren elektrische vermogen (arbeid per tijdseenheid) in het sinaasappelsap. Verwaarloos hierbij de chemische entropieproductie. In welke vorm verlaat dat verloren vermogen het systeem?

*De verloren arbeid is te berekenen uit het verschil tussen open spanning en belaste spanning vermenigvuldigd met de elektrische stroom*

$$P_{\text{lost}} = (E^\circ - E)I = (2.37 - 1.77) \times 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ W} = 1.56 \text{ mW}$$

*Dit wordt omgezet in warmte en afgestaan aan de omgeving, de reactie verloopt langzaam genoeg om maar een heel kleine temperatuurverhoging van het sinaasappelsap te bewerkstelligen.*

- c. Wat is de entropieproductie in dit systeem bij deze belasting?

*De entropieproductie is volgens het theorema van Gouy-Stodola gelijk aan*

$$\frac{dS}{dt} = \frac{P}{T} = \frac{1.56 \cdot 10^{-3}}{300} \text{ W/K} = 5.2 \mu\text{W/K}$$

- d. Wat ontbreekt om het maximale rendement van deze elektrochemische cel te kunnen bepalen?

*De onbekende is de enthalpie-verandering van het proces.*