

# Hertentamen Chemische Thermodynamica MST1211TU

dinsdag 28 augustus 2007, 9:00 – 12:00 uur

## Opgave 1 (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. De viriaalexpanctie, gegeven door

$$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B_2}{V_m} + \dots \right\},$$

kan gezien worden als een correctie op de ideale gaswet. De grootte van de correctie door de eerste term  $B_2/V_m$  voor lucht bij kamertemperatuur en omgevingsdruk is ongeveer

- 100%.
  - 10%.
  - 1%.
  - < 0.1%.
2. Alle gassen gedragen zich als een ideaal gas in de limiet van
- groot molair volume.**
  - grote druk.
  - grote dichtheid.
  - grote temperatuur.
3. Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als voor de Gibbs energie geldt
- $G_A < G_B$
  - $G_A = G_B$
  - $G_A \cong G_B$
  - $G_A > G_B$**
4. Voor een mengsel van twee componenten met molfracties  $x_A$  en  $x_B$  geldt voor de molaire Gibbs energie
- $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + x_B \mu_B^\ominus$
  - $G_m \approx RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
  - $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + x_B \mu_B^\ominus + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$**
  - $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
5. Voorbeelden van niet-expansie arbeid zijn
- gasturbine-aandrijving, elektrische ontsteking van vuurwerk en chemiluminescentie.
  - spiercontractie, elektrische ontsteking van vuurwerk en chemiluminescentie.**
  - gasturbine-aandrijving, spiercontractie en chemiluminescentie.
  - gasturbine-aandrijving, elektrische ontsteking van vuurwerk en zwarte straling.
6. De uitspraak “de enthalpie  $H(p, T, \{n_j\})$  is een toestandsfunctie” houdt in, dat er geen enthalpieverschil is tussen twee toestanden van een systeem bij gelijkblijvende
- druk, volume en temperatuur.
  - druk, chemische samenstelling en temperatuur.**
  - volume, temperatuur en chemische samenstelling.
  - druk, temperatuur en entropie.
7. De minimale grootte van de verloren arbeid van een endotherm proces met Gibbs energieverandering  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  is
- 0**
  - $|\Delta G/\Delta H| - 1$
  - $1 - |\Delta G/\Delta H|$
  - 1
8. De uitdrukking van Boltzmann voor de entropie,  $S = k \ln W$ , betekent dat entropie gerelateerd is aan
- de informatie in het systeem.

- de moleculaire snelheidsverdeling in een systeem.
  - de verdeling van energie in een systeem.**
  - $M$ , waarin  $N$  het aantal deeltjes voorstelt.
9. 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.
10. De reactie Gibbs energie geeft
- het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
  - de verandering van de Gibbs energie met de reactievoortgang.**
  - de hoeveelheid chemische energie die nodig is om de producten van een reactie te vormen.
  - aan of een chemische reactie exotherm of endotherm is.
11. De formule voor de molaire reactie Gibbs energie is  $\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j$ , waarin
- $\nu_j$  het aantal mol en  $\mu_j$  de chemische potentiaal van component  $j$ .
  - $\nu_j$  de molfractie en  $\mu_j$  de standaard chemische potentiaal van component  $j$ .
  - $\nu_j$  de stoichiometrische coëfficiënt en  $\mu_j$  de standaard chemische potentiaal van component  $j$
  - $\nu_j$  de stoichiometrische coëfficiënt en  $\mu_j$  de chemische potentiaal van component  $j$ .**
12. In evenwicht is de molaire reactie Gibbs energie  $\Delta_r G$  gelijk aan
- 0 J/mol**
  - 1 J/mol
  - 1 J/(K mol)
  - 8.314 . . . J/(K mol)
13. Een fasendiagram is een
- grafiek waaruit het fasegedrag van een stof blijkt.
  - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand de fase met de hoogste Gibbs energie is aangegeven.
  - verzameling punten die aangeven wanneer een stof zich in de laagste Gibbs energietoestand bevindt.
  - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand, bepaald door toestandsvariabelen zoals druk en temperatuur, de voorkeursfase is af te lezen.**
14. Voorbeelden van fasepunten zijn
- kritisch punt, dauwpunt en tripelpunt.
  - kookpunt, tripelpunt en eutectisch punt.
  - vriespunt, kookpunt en dauwpunt.
  - kritisch punt, tripelpunt en eutectisch punt.**
15. Volgens Trouton's regel is
- de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 Watt.
  - de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/mol.
  - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/(K mol).**
  - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/K.
16. De Van der Waalsvergelijking is gegeven door

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

waarin de coëfficiënten  $a$ ,  $b$  en  $V_m$  staan voor

- de attractie, repulsie en uitgesloten volume van de gasmoleculen.
  - de repulsie, attractie en molair volume van de gasmoleculen.
  - de attractie en uitgesloten volume van de gasmoleculen en het molair volume van het gas.**
  - de attractie en het molair volume van de gasmoleculen en het uitgesloten volume van het gas.
17. In een ideaal mengsel van twee componenten A en B is de mengentropie gegeven door
- $$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

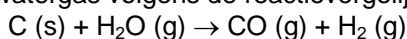
- De grootste waarde van de mengentropie treedt op als één van de molfracties gelijk is aan
- 1.
  - 0.
  - 0,5.**
  - $\ln 2 \approx 0,7$ .
18. Een mengsel is regulier als
- de mengentropie die is van een ideaal mengsel.
  - de mengenthalpie die is van een ideaal mengsel.
  - de Gibbs mengenergie die is van een ideaal mengsel.
  - de mengtemperatuur die is van een ideaal mengsel.
19. Scheiding van mengsels is niet mogelijk als
- zij niet ideaal zijn.
  - zij regulier zijn.
  - zij verdund zijn.
  - zij ideaal zijn.**
20. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
  - 0.
  - de partiële druk van het gas.**
  - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
21. De ionsterkte van een oplossing van een 1-1 zout is gelijk aan
- het gewicht van het zout.
  - de massa van het zout.
  - de molfractie van het zout.
  - de molaliteit van het zout.**
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
  - neemt toe.
  - neemt af.
  - streeft naar een maximum.
23. De natuurlijke variabelen van de inwendige energie zijn
- druk, volume en tijd.
  - warmte, arbeid en volume.
  - deeltjesaantallen, druk en volume.
  - entropie, volume en deeltjesaantallen.**
24. De fasenregel van Gibbs geeft
- het aantal fasen bij gegeven aantal fasengrenzen en fasengebieden.
  - het aantal (toestands)functies bij gegeven aantal "fasen" en componenten.
  - het aantal vrijheidsgraden bij gegeven aantal componenten en fasen.**
  - het aantal (toestands)functies bij gegeven aantal "fasen" en kritieke punten.
25. De uitspraak "De entropieproductie binnen een levende cel kan negatief zijn"
- is in strijd met de Eerste en Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica.
  - kan waar zijn als de intern gegenereerde entropie negatief is en groter is dan de entropie-uitwisseling met de omgeving.
  - kan nooit waar zijn want het is in strijd met de energiebehoudswet.
  - kan waar zijn; in dat geval is de entropie-uitwisseling met de omgeving groter dan de intern gegenereerde entropie.**

In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de opgaven 2 en 3. Alle waarden hebben betrekking op een temperatuur van 500 K en standaarddruk.

	$\Delta_f H$ (kJ/mol)	$\Delta_f G$ (kJ/mol)	S (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
C (s)	–	–	11.6	14.6
CO (g)	-110.0	-155.4	212.8	39.8
CO <sub>2</sub> (g)	-393.7	-395.0	234.9	44.6
CH <sub>4</sub> (g)	-80.8	-32.8	207.0	46.3
H <sub>2</sub> (g)	–	–	145.7	29.3
O <sub>2</sub> (g)	–	–	220.7	31.1
H <sub>2</sub> O (g)	-243.8	-219.0	206.5	35.2

**Opgave 2** (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Bij hoge temperaturen kan koolstof met water reageren onder vorming van een mengsel van koolmonoxide en watergas volgens de reactievergelijking



Bij 500 K is de reactie-enthalpie gelijk aan 133.8 kJ/mol.

- a. Stel dat de vormingsenthalpie  $\Delta_f H$  van CO (g) bij 500 K niet gegeven is. Laat zien hoe deze uit de gegevens berekend kan worden?

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H_{\text{CO}} + \Delta_f H_{\text{H}_2} - \Delta_f H_{\text{C}} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \Delta_f H_{\text{CO}} - 0 - 0 + 243.8 \text{ kJ/mol} = 133.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Hieruit volgt, dat de vormingsenthalpie van koolmonoxide gelijk is aan -110.0 kJ/mol.*

- b. Laat met behulp van de Gibbs-Helmholtz relatie zien, dat de reactie-enthalpie 133.8 kJ/mol bedraagt.

*Voor de Gibbs reactie-energie berekent men*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CO}} + \Delta_f G_{\text{H}_2} - \Delta_f G_{\text{C}} - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -155.4 - 0 + 219.0 \text{ kJ/mol} = 63.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Voor de reactie-entropie berekent men*

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{C}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 212.8 + 145.7 - 11.6 - 206.5 \text{ J/(Kmol)} = 140.4 \text{ J/(Kmol)} \end{aligned}$$

*Toepassing van de Gibbs-Helmholtz relatie geeft dan*

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_r G + T \Delta_r S \\ &= 63.6 + 0.5 \times 140.4 \text{ kJ/mol} = 133.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- c. Bij welke temperaturen verwacht u dat de reactie spontaan verloopt?

*Voor de Gibbs reactie-energie berekende men*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CO}} + \Delta_f G_{\text{H}_2} - \Delta_f G_{\text{C}} - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -155.4 - 0 + 219.0 \text{ kJ/mol} = 63.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Voor de reactie-entropie berekende men*

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{C}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 212.8 + 145.7 - 11.6 - 206.5 \text{ J/(Kmol)} = 140.4 \text{ J/(Kmol)} \end{aligned}$$

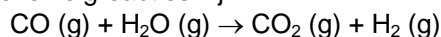
*Om de reactie spontaan te laten verlopen moet de Gibbs reactie-energie negatief zijn. Dit levert de voorwaarde*

$$\begin{aligned} \Delta_r G(T) &= \Delta_r G(500) - (T - 500) \Delta_r S \\ &= 63.6 \cdot 10^3 + (T - 500) \times 140.4 \text{ J/mol} < 0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

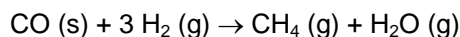
*oftwel  $T > 953 \text{ K}$ .*

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

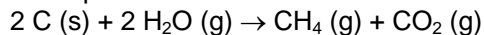
Onder de gegeven omstandigheden, 500 K en standaarddruk, treden reacties op die volgen op die uit opgave 2. Deze volgreacties zijn



en



zodat voor de productie van methaan uit koolstof en waterstof de totale reactievergelijking luidt



a. Bereken de evenwichtsconstante van de reactie bij de gegeven omstandigheden

*Eerst berekent men de Gibbs reactie-energie uit de getabelleerde waarden voor de Gibbs vormingsenergieën als*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CH}_4} + \Delta_f G_{\text{CO}_2} - 2\Delta_f G_{\text{C}} - 2\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -32.8 - 395.0 - 2 \times 0 - 2(-219) \text{ kJ/mol} = 10.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*De evenwichtsconstante bij 500 K is dan*

$$K_{500} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{10.2 \cdot 10^3}{8.3 \times 500}\right) = 11.7.$$

b. Om meer methaan te kunnen produceren, dient de temperatuur dan te worden verhoogd of verlaagd?

*De van 't Hoff vergelijking geeft de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstante. Om die te kunnen gebruiken is de waarde van de reactie-enthalpie nodig*

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H_{\text{CH}_4} + \Delta_f H_{\text{CO}_2} - 2\Delta_f H_{\text{C}} - 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -80.8 - 393.7 - 2 \times 0 - 2(-243.8) \text{ kJ/mol} = 10.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

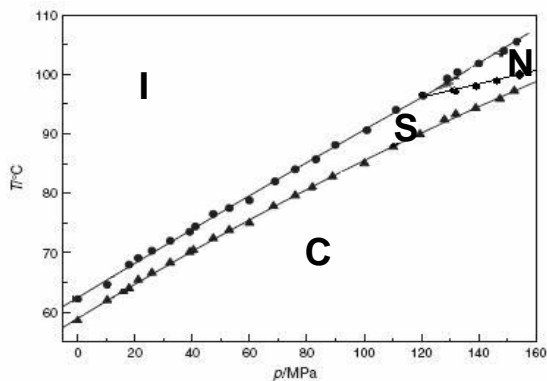
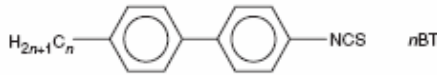
De waarde is positief, dus een temperatuurverhoging leidt dan tot een vergroting van de evenwichtsconstante. Dit leidt weer tot een grotere partiële drukken voor de producten.

c. Zou ook een drukverandering kunnen leiden tot de productie van meer methaan?

*Gibbs energieën zijn nauwelijks drukafhankelijk, dus de thermodynamische evenwichtsconstante verandert niet noemenswaard bij drukverandering. De stoichiometrie van de reactie is zodanig dat zowel aan de reactantenzijde als aan de productenzijde dezelfde hoeveelheid gasmoleculen staan en ook daarom is geen drukafhankelijkheid te verwachten. Drukverandering zal dus niet leiden tot de productie van meer methaan.*

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

Hierbij het fasegedrag van 11BT, een staafvormig organisch molecuul dat vloeibaar kristallijn fasegedrag vertoont.



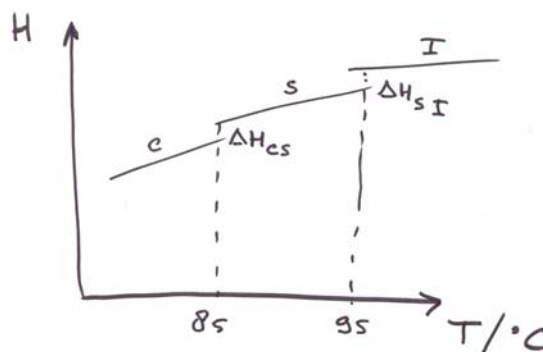
In het fasegedrag is de betekenis van de symbolen als volgt.

- I** Isotrope fase met alle eigenschappen van een vloeistof fase;
- N** Nematische fase waarbij de moleculen gericht kunnen worden, zogenaamde oriëntatie-orde, maar vrij kunnen bewegen door de vloeistof, dus geen positie-orde.
- S** Smectische fase waarbij de moleculen gericht kunnen worden maar dan in lagen liggen waarbinnen zij vrij kunnen bewegen.
- C** De "echte" kristallijne fase waarbij de moleculen gericht en volledig geordend een positie innemen.

a. Identificeer de fasegrenzen en fasepunten in dit fasegedrag.

De onderste lijn geeft de overgang tussen de kristallijne fase en de smectische fase, de bovenste lijn de overgang tussen de smectische fase en de isotrope fase met een vertakking bij ongeveer 120 MPa waar een fasegrens ontspringt tussen de smectische fase en een nematische fase. Het vertakkingspunt is een tripelpunt.

b. Maak een schets van het enthalpie-temperatuurdiagram bij 84 MPa. Geef hierin de overgangen aan en identificeer de overgangsenthalpieën. Waarom zijn de overgangsenthalpieën van lagere naar hogere temperatuurfasen positief?



De overgangen betreffen het "smelten" van de kristallijne fasen, het verbreken van orde en dat kost energie.

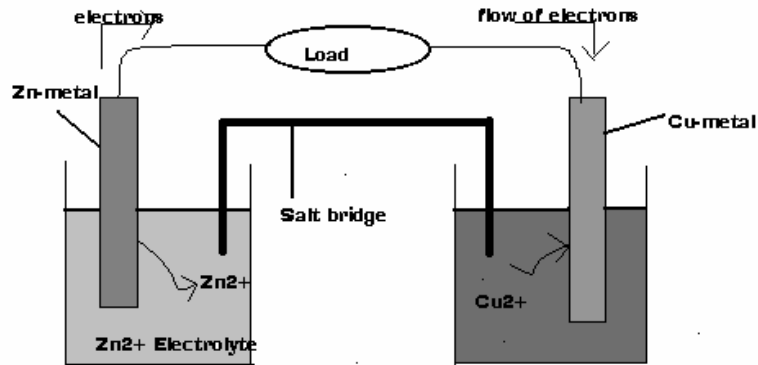
c. Hoe verhouden zich de molaire volumes van de smectische en de isotrope fase?

De helling van de fasegrens tussen de smectische- en de isotrope fase is positief. Volgens de Clapeyron-vergelijking

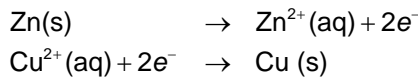
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}$$

Aangezien  $\Delta_r H = H_s - H_I > 0$  is daardoor ook  $\Delta_r V = V_s - V_I > 0$  en is het molaire volume van de smectische fase groter dan dat van de isotrope fase.

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



Hierboven een schets van een klassieke electrochemische cel waarin twee reacties plaatsvinden



- a. De open spanning die gemeten wordt is 1.1 V. Wat is het standaard Gibbs energieverval van dit proces?

*Het Gibbs energieverval wordt berekend als*

$$\Delta G^{\circ} = v_e F E^{\circ} = 2 \times 96498 \times 1.1 \text{ kJ/mol} = 212 \text{ kJ/mol}$$

*waarbij de stoichiometrische coëfficiënt voor de elektronen  $v_e = 2$  en het Gibbs energieverval wordt berekend per mol omgezet metaal.*

- b. De gemiddelde stroom door de belasting loopt is 0.6 mA en de spanning over de belasting bedraagt 0.97 V. Bereken hieruit het verloren elektrische vermogen (arbeid per tijdseenheid) in de cel. 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*

$$P_{\text{lost}} = (E^{\circ} - E)I = (1.1 - 0.97) \times 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ W} = 0.08 \text{ mW}$$

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

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

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{P}{T} = \frac{0.08 \cdot 10^{-3}}{300} \text{ W/K} = 0.27 \mu\text{W/K}$$

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

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

# Hertentamen Chemische Thermodynamica

## dinsdag 28 augustus 2007, 9:00 – 12:00 uur

### Opgave 1 (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. De viriaalexpanctie, gegeven door

$$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B_2}{V_m} + \dots \right\},$$

kan gezien worden als een correctie op de ideale gaswet. De grootte van de correctie door de eerste term  $B_2/V_m$  voor lucht bij kamertemperatuur en omgevingsdruk is ongeveer

- 100%.
  - 10%.
  - 1%.
  - < 0.1%.
2. Alle gassen gedragen zich als een ideaal gas in de limiet van
- groot molair volume.**
  - grote druk.
  - grote dichtheid.
  - grote temperatuur.
3. Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als voor de Gibbs energie geldt
- $G_A < G_B$
  - $G_A = G_B$
  - $G_A \cong G_B$
  - $G_A > G_B$**
4. Voor een mengsel van twee componenten met molfracties  $x_A$  en  $x_B$  geldt voor de molaire Gibbs energie
- $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + x_B \mu_B^\ominus$
  - $G_m \approx RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
  - $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + x_B \mu_B^\ominus + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$**
  - $G_m \approx x_A \mu_A^\ominus + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
5. Voorbeelden van niet-expansie arbeid zijn
- gasturbine-aandrijving, elektrische ontsteking van vuurwerk en chemiluminescentie.
  - spiercontractie, elektrische ontsteking van vuurwerk en chemiluminescentie.**
  - gasturbine-aandrijving, spiercontractie en chemiluminescentie.
  - gasturbine-aandrijving, elektrische ontsteking van vuurwerk en zwarte straling.
6. De uitspraak “de enthalpie  $H(p, T, \{n_j\})$  is een toestandsfunctie” houdt in, dat er geen enthalpieverschil is tussen twee toestanden van een systeem bij gelijkblijvende
- druk, volume en temperatuur.
  - druk, chemische samenstelling en temperatuur.**
  - volume, temperatuur en chemische samenstelling.
  - druk, temperatuur en entropie.
7. De minimale grootte van de verloren arbeid van een endotherm proces met Gibbs energieverandering  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  is
- 0**
  - $|\Delta G/\Delta H| - 1$
  - $1 - |\Delta G/\Delta H|$
  - 1
8. De uitdrukking van Boltzmann voor de entropie,  $S = k \ln W$ , betekent dat entropie gerelateerd is aan
- de informatie in het systeem.



- de moleculaire snelheidsverdeling in een systeem.
  - de verdeling van energie in een systeem.**
  - $M$ , waarin  $N$  het aantal deeltjes voorstelt.
9. 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.
10. De reactie Gibbs energie geeft
- het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
  - de verandering van de Gibbs energie met de reactievoortgang.**
  - de hoeveelheid chemische energie die nodig is om de producten van een reactie te vormen.
  - aan of een chemische reactie exotherm of endotherm is.
11. De formule voor de molaire reactie Gibbs energie is  $\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j$ , waarin
- $\nu_j$  het aantal mol en  $\mu_j$  de chemische potentiaal van component  $j$ .
  - $\nu_j$  de molfractie en  $\mu_j$  de standaard chemische potentiaal van component  $j$ .
  - $\nu_j$  de stoichiometrische coëfficiënt en  $\mu_j$  de standaard chemische potentiaal van component  $j$
  - $\nu_j$  de stoichiometrische coëfficiënt en  $\mu_j$  de chemische potentiaal van component  $j$ .**
12. In evenwicht is de molaire reactie Gibbs energie  $\Delta_r G$  gelijk aan
- 0 J/mol**
  - 1 J/mol
  - 1 J/(K mol)
  - 8.314 . . . J/(K mol)
13. Een fasendiagram is een
- grafiek waaruit het fasegedrag van een stof blijkt.
  - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand de fase met de hoogste Gibbs energie is aangegeven.
  - verzameling punten die aangeven wanneer een stof zich in de laagste Gibbs energietoestand bevindt.
  - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand, bepaald door toestandsvariabelen zoals druk en temperatuur, de voorkeursfase is af te lezen.**
14. Voorbeelden van fasepunten zijn
- kritisch punt, dauwpunt en tripelpunt.
  - kookpunt, tripelpunt en eutectisch punt.
  - vriespunt, kookpunt en dauwpunt.
  - kritisch punt, tripelpunt en eutectisch punt.**
15. Volgens Trouton's regel is
- de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 Watt.
  - de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/mol.
  - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/(K mol).**
  - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/K.
16. De Van der Waalsvergelijking is gegeven door

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

waarin de coëfficiënten  $a$ ,  $b$  en  $V_m$  staan voor

- de attractie, repulsie en uitgesloten volume van de gasmoleculen.
  - de repulsie, attractie en molair volume van de gasmoleculen.
  - de attractie en uitgesloten volume van de gasmoleculen en het molair volume van het gas.**
  - de attractie en het molair volume van de gasmoleculen en het uitgesloten volume van het gas.
17. In een ideaal mengsel van twee componenten A en B is de mengentropie gegeven door
- $$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

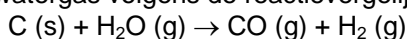
- De grootste waarde van de mengentropie treedt op als één van de molfracties gelijk is aan
- 1.
  - 0.
  - 0,5.**
  - $\ln 2 \approx 0,7$ .
18. Een mengsel is regulier als
- de mengentropie die is van een ideaal mengsel.**
  - de mengenthalpie die is van een ideaal mengsel.
  - de Gibbs mengenergie die is van een ideaal mengsel.
  - de mengtemperatuur die is van een ideaal mengsel.
19. Scheiding van mengsels is niet mogelijk als
- zij niet ideaal zijn.
  - zij regulier zijn.
  - zij verdund zijn.
  - zij ideaal zijn.**
20. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
  - 0.
  - de partiële druk van het gas.**
  - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
21. De ionsterkte van een oplossing van een 1-1 zout is gelijk aan
- het gewicht van het zout.
  - de massa van het zout.
  - de molfractie van het zout.
  - de molaliteit van het zout.**
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
  - neemt toe.
  - neemt af.
  - streeft naar een maximum.**
23. De natuurlijke variabelen van de inwendige energie zijn
- druk, volume en tijd.
  - warmte, arbeid en volume.
  - deeltjesaantallen, druk en volume.
  - entropie, volume en deeltjesaantallen.**
24. De fasenregel van Gibbs geeft
- het aantal fasen bij gegeven aantal fasengrenzen en fasengebieden.
  - het aantal (toestands)functies bij gegeven aantal "fasen" en componenten.
  - het aantal vrijheidsgraden bij gegeven aantal componenten en fasen.**
  - het aantal (toestands)functies bij gegeven aantal "fasen" en kritieke punten.
25. De uitspraak "De entropieproductie binnen een levende cel kan negatief zijn"
- is in strijd met de Eerste en Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica.
  - kan waar zijn als de intern gegenereerde entropie negatief is en groter is dan de entropie-uitwisseling met de omgeving.
  - kan nooit waar zijn want het is in strijd met de energiebehoudswet.
  - kan waar zijn; in dat geval is de entropie-uitwisseling met de omgeving groter dan de intern gegenereerde entropie.**

In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de opgaven 2 en 3. Alle waarden hebben betrekking op een temperatuur van 500 K en standaarddruk.

	$\Delta_f H$ (kJ/mol)	$\Delta_f G$ (kJ/mol)	S (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
C (s)	–	–	11.6	14.6
CO (g)	-110.0	-155.4	212.8	39.8
CO <sub>2</sub> (g)	-393.7	-395.0	234.9	44.6
CH <sub>4</sub> (g)	-80.8	-32.8	207.0	46.3
H <sub>2</sub> (g)	–	–	145.7	29.3
O <sub>2</sub> (g)	–	–	220.7	31.1
H <sub>2</sub> O (g)	-243.8	-219.0	206.5	35.2

**Opgave 2** (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Bij hoge temperaturen kan koolstof met water reageren onder vorming van een mengsel van koolmonoxide en watergas volgens de reactievergelijking



Bij 500 K is de reactie-enthalpie gelijk aan 133.8 kJ/mol.

- a. Stel dat de vormingsenthalpie  $\Delta_f H$  van CO (g) bij 500 K niet gegeven is. Laat zien hoe deze uit de gegevens berekend kan worden?

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H_{\text{CO}} + \Delta_f H_{\text{H}_2} - \Delta_f H_{\text{C}} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \Delta_f H_{\text{CO}} - 0 - 0 + 243.8 \text{ kJ/mol} = 133.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Hieruit volgt, dat de vormingsenthalpie van koolmonoxide gelijk is aan -110.0 kJ/mol.*

- b. Laat met behulp van de Gibbs-Helmholtz relatie zien, dat de reactie-enthalpie 133.8 kJ/mol bedraagt.

*Voor de Gibbs reactie-energie berekent men*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CO}} + \Delta_f G_{\text{H}_2} - \Delta_f G_{\text{C}} - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -155.4 - 0 + 219.0 \text{ kJ/mol} = 63.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Voor de reactie-entropie berekent men*

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{C}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 212.8 + 145.7 - 11.6 - 206.5 \text{ J/(Kmol)} = 140.4 \text{ J/(Kmol)} \end{aligned}$$

*Toepassing van de Gibbs-Helmholtz relatie geeft dan*

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_r G + T \Delta_r S \\ &= 63.6 + 0.5 \times 140.4 \text{ kJ/mol} = 133.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- c. Bij welke temperaturen verwacht u dat de reactie spontaan verloopt?

*Voor de Gibbs reactie-energie berekende men*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CO}} + \Delta_f G_{\text{H}_2} - \Delta_f G_{\text{C}} - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -155.4 - 0 + 219.0 \text{ kJ/mol} = 63.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*Voor de reactie-entropie berekende men*

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{C}} - S_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 212.8 + 145.7 - 11.6 - 206.5 \text{ J/(Kmol)} = 140.4 \text{ J/(Kmol)} \end{aligned}$$

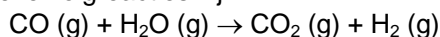
*Om de reactie spontaan te laten verlopen moet de Gibbs reactie-energie negatief zijn. Dit levert de voorwaarde*

$$\begin{aligned} \Delta_r G(T) &= \Delta_r G(500) - (T - 500) \Delta_r S \\ &= 63.6 \cdot 10^3 + (T - 500) \times 140.4 \text{ J/mol} < 0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

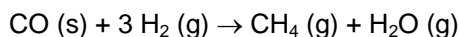
*oftwel  $T > 953 \text{ K}$ .*

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

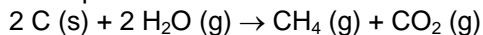
Onder de gegeven omstandigheden, 500 K en standaarddruk, treden reacties op die volgen op die uit opgave 2. Deze volgreacties zijn



en



zodat voor de productie van methaan uit koolstof en waterstof de totale reactievergelijking luidt



a. Bereken de evenwichtsconstante van de reactie bij de gegeven omstandigheden

*Eerst berekent men de Gibbs reactie-energie uit de getabelleerde waarden voor de Gibbs vormingsenergieën als*

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_f G_{\text{CH}_4} + \Delta_f G_{\text{CO}_2} - 2\Delta_f G_{\text{C}} - 2\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -32.8 - 395.0 - 2 \times 0 - 2(-219) \text{ kJ/mol} = 10.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

*De evenwichtsconstante bij 500 K is dan*

$$K_{500} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{10.2 \cdot 10^3}{8.3 \times 500}\right) = 0.086 .$$

b. Om meer methaan te kunnen produceren, dient de temperatuur dan te worden verhoogd of verlaagd?

*De van 't Hoff vergelijking geeft de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstante. Om die te kunnen gebruiken is de waarde van de reactie-enthalpie nodig*

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H_{\text{CH}_4} + \Delta_f H_{\text{CO}_2} - 2\Delta_f H_{\text{C}} - 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -80.8 - 393.7 - 2 \times 0 - 2(-243.8) \text{ kJ/mol} = 13.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

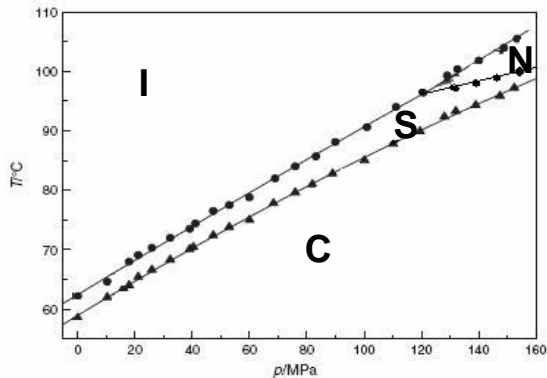
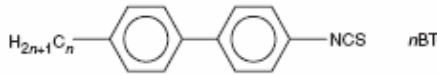
*De waarde is positief, dus een temperatuurverhoging leidt dan tot een vergroting van de evenwichtsconstante. Dit leidt weer tot een grotere partiële drukken voor de producten.*

c. Zou ook een drukverandering kunnen leiden tot de productie van meer methaan?

*Gibbs energieën zijn nauwelijks drukafhankelijk, dus de thermodynamische evenwichtsconstante verandert niet noemenswaard bij drukverandering. De stoichiometrie van de reactie is zodanig dat zowel aan de reactantenzijde als aan de productenzijde dezelfde hoeveelheid gasmoleculen staan en ook daarom is geen drukafhankelijkheid te verwachten. Drukverandering zal dus niet leiden tot de productie van meer methaan.*

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

Hierbij het fasegedrag van 11BT, een staafvormig organisch molecuul dat vloeibaar kristallijn fasegedrag vertoont.



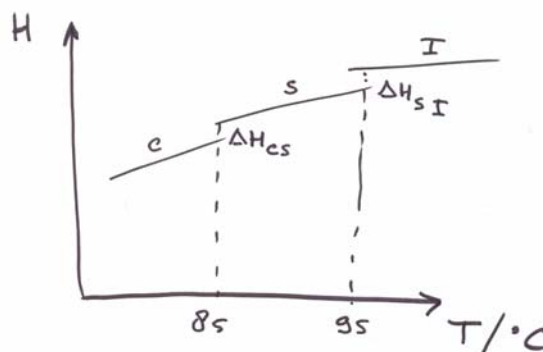
In het fasegedrag is de betekenis van de symbolen als volgt.

- I** Isotrope fase met alle eigenschappen van een vloeistof fase;
- N** Nematische fase waarbij de moleculen gericht kunnen worden, zogenaamde oriëntatie-orde, maar vrij kunnen bewegen door de vloeistof, dus geen positie-orde.
- S** Smectische fase waarbij de moleculen gericht kunnen worden maar dan in lagen liggen waarbinnen zij vrij kunnen bewegen.
- C** De "echte" kristallijne fase waarbij de moleculen gericht en volledig geordend een positie innemen.

a. Identificeer de fasegrenzen en fasepunten in dit fasegedrag.

De onderste lijn geeft de overgang tussen de kristallijne fase en de smectische fase, de bovenste lijn de overgang tussen de smectische fase en de isotrope fase met een vertakking bij ongeveer 120 MPa waar een fasegrens ontspringt tussen de smectische fase en een nematische fase. Het vertakkingspunt is een tripelpunt.

b. Maak een schets van het enthalpie-temperatuurdiagram bij 84 MPa. Geef hierin de overgangen aan en identificeer de overgangsenthalpieën. Waarom zijn de overgangsenthalpieën van lagere naar hogere temperatuurfasen positief?



De overgangen betreffen het "smelten" van de kristallijne fasen, het verbreken van orde en dat kost energie.

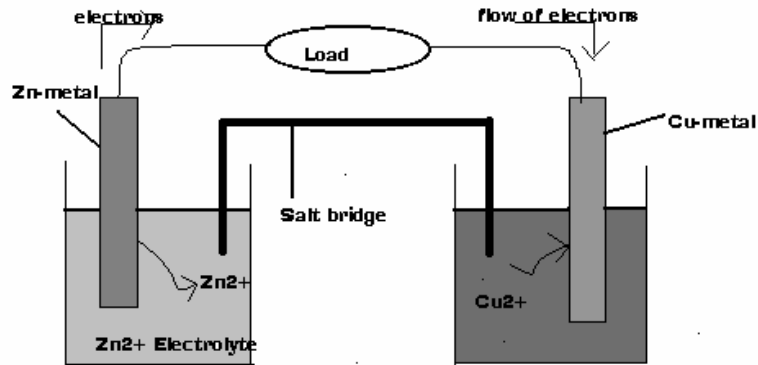
c. Hoe verhouden zich de molaire volumes van de smectische en de isotrope fase?

De helling van de fasegrens tussen de smectische- en de isotrope fase is positief. Volgens de Clapeyron-vergelijking

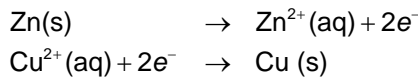
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V}$$

Aangezien  $\Delta_{tr}H = H_s - H_l < 0$  is daardoor ook  $\Delta_{tr}V = V_s - V_l < 0$  en is het molaire volume van de smectische fase kleiner dan dat van de isotrope fase.

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



Hierboven een schets van een klassieke electrochemische cel waarin twee reacties plaatsvinden



- a. De open spanning die gemeten wordt is 1.1 V. Wat is het standaard Gibbs energieverval van dit proces?

*Het Gibbs energieverval wordt berekend als*

$$\Delta G^{\circ} = \nu_e F E^{\circ} = 2 \times 96498 \times 1.1 \text{ kJ/mol} = 212 \text{ kJ/mol}$$

*waarbij de stoichiometrische coëfficiënt voor de elektronen  $\nu_e = 2$  en het Gibbs energieverval wordt berekend per mol omgezet metaal.*

- b. De gemiddelde stroom door de belasting loopt is 0.6 mA en de spanning over de belasting bedraagt 0.97 V. Bereken hieruit het verloren elektrische vermogen (arbeid per tijdseenheid) in de cel. 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*

$$P_{\text{lost}} = (E^{\circ} - E)I = (1.1 - 0.97) \times 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ W} = 0.08 \text{ mW}$$

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

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

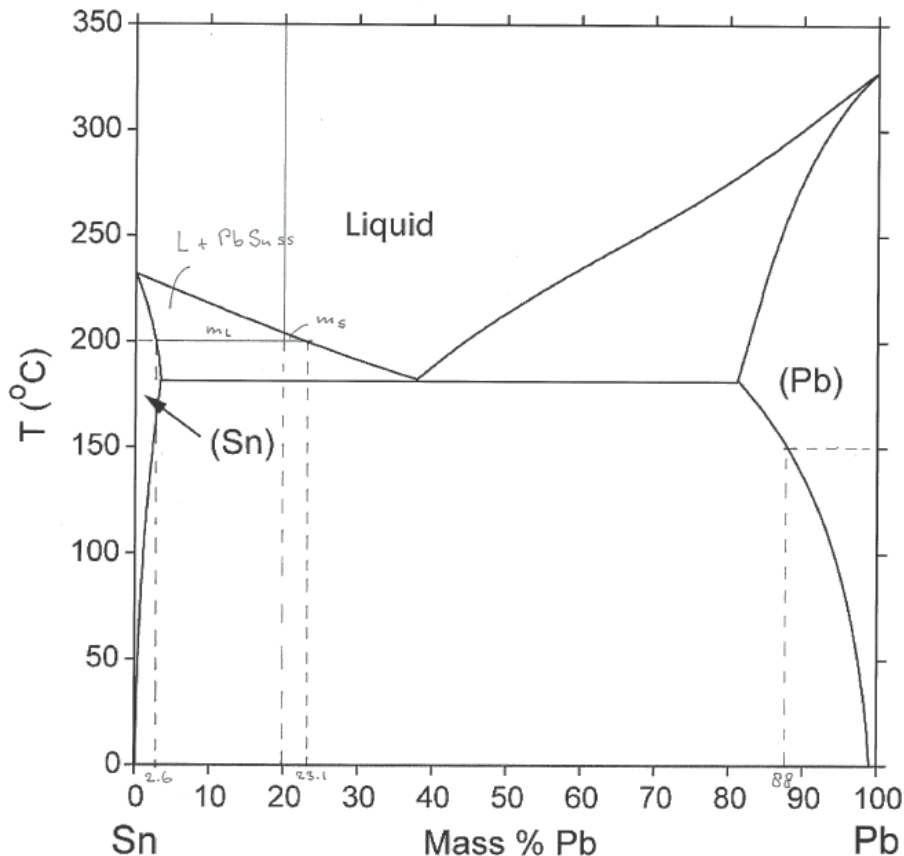
*De entropieproductie is volgens het theorema van Gouy-Stodola gelijk aan*

$$\frac{dS}{dt} = \frac{P}{T} = \frac{0.08 \cdot 10^{-3}}{300} \text{ W/K} = 0.27 \mu\text{W/K}$$

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

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

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



Beantwoord de volgende vragen aan de hand van bovenstaand Tx-diagram voor het lood-tin.

- a. Een loodsmelt met 20% tin wordt vanaf 350 °C langzaam afgekoeld tot 200 °C. Onderweg ontstaat een vaste fase. Welke is dit?

*Het punt ligt in het tweefasengebied van vloeistof en de vaste oplossing PbSn.*

- b. Wat is de samenstelling van de vloeibare en van de vaste fase?

*De vloeibare fase heeft een 23.1% tin en de vaste fase 2.6%.*

- c. Wat is de massafractie van de vloeibare fase en van de vaste fase.

*Met de hefboomregel vinden we voor de verhouding tussen de massafracties  $m_L : m_S = 20.4 : 3.1$ ; de gevraagde fracties zijn dan respectievelijk 87% en 13%.*

- d. Stel dat voor dezelfde loodsmelt bij een andere temperatuur de samenstelling zodanig is dat de vloeibare fase 44% tin bevat en de vaste fase 8% en de molfracties zich verhouden als  $x_L : x_S = 2 : 1$ . Bereken de massafracties van de vloeibare fase en van de vaste fase. Neem voor de massagetallen van Pb en Sn respectievelijk 207 en 119.

*De gewichtsfractie in de vloeibare fase is te berekenen met*

$$\frac{m_L}{m_L + m_S} = \frac{x_L(0.44M_{Sn} + 0.56M_{Pb})}{0.2M_{Sn} + 0.8M_{Pb}} = \frac{2/3(0.44 \times 119 + 0.56 \times 207)}{0.2 \times 119 + 0.8 \times 207} = 0.59$$

*die in de vaste fase is dan 0.41.*

- e. Wat is de maximale oplosbaarheid van lood in tin bij 150 °C?

*Deze waarde vinden we door het snijpunt te bepalen van een horizontale lijn bij 150 °C en dan het snijpunt met de scheidingslijn tussen het SnPbss gebied en het tweefasengebied te bepalen. We vinden ongeveer 12% (88% tin).*