

Tentamen Chemische Thermodynamica

MST1211TU/LB1541 uitwerking

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.

- 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”.
- De thermodynamische temperatuur kan gemeten worden met een gasthermometer mits
 - het gas niet condenseert.**
 - het gas een voldoende grote dichtheid heeft.
 - het molair volume van het gas niet te groot is.
 - de temperatuur niet te hoog is.
- 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.
- 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 druk verschilt geldt
 - $G_B \approx G_A + (V_B - V_A)p$
 - $G_B \approx G_A + (V_B - V_A)\Delta p$
 - $G_B \approx G_A + V(p_B - p_A)$**
 - $G_B \approx G_A + \Delta V(p_B - p_A)$
- Voor een mengsel van twee componenten met molfracties x_A en x_B geldt voor de molaire Gibbs energie
 - $G_m \approx x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ$
 - $G_m \approx RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
 - $G_m \approx x_A \mu^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
 - $G_m \approx x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$**
- 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.
- In de uitdrukking $dH = (1 - \alpha_T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$ is $\alpha_T = (\gamma_V) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ de isotherme expansiecoëfficiënt. Voor gassen – ver van het condensatiepunt – is daardoor de drukafhankelijkheid van de enthalpie
 - 0
 - klein in vergelijking met een vloeistof**
 - groot in vergelijking met een vloeistof
 - ∞
- Het maximale rendement van een spontaan verlopend endotherm proces met Gibbs energieverandering ΔG en enthalpieverandering ΔH 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. 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)
12. Uit de temperatuurafhankelijkheid van de chemische evenwichtsconstante herleidt men
- de vormings-enthalpie.
 - de verdampings-enthalpie.
 - de standaard-enthalpie.
 - de reactie-enthalpie**
13. De hefboomregel toegepast in een tweefasengebied geeft
- de stabiliteit van het evenwicht.
 - de verhouding van de hoeveelheden materiaal in de coëxisterende fasen.**
 - de verhouding van de samenstellingen van de coëxisterende fasen.
 - de druk die de ene fase uitoefent op de andere fase.
14. 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.
15. De oplosbaarheidslijn(en) in een Tx-diagram geeft
- de maximale oplosbaarheid als functie van de druk.
 - de maximale oplosbaarheid als functie van de temperatuur.**
 - de minimale oplosbaarheid als functie van de druk.
 - de minimale oplosbaarheid als functie van de temperatuur.
16. Voor ideale menging is de Gibbs energieverandering
- negatief, dus mengen verloopt spontaan.**
 - positief, dus mengen verloopt spontaan.
 - negatief, dus mengen verloopt niet spontaan.
 - positief, dus mengen verloopt niet spontaan.
17. 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.
18. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
 - gassen bij de Boyle-temperatuur.

- verdunde oplossingen.**
 - ideale oplossingen.
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 entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
 - neemt toe.
 - neemt af.
 - streeft naar een maximum.**
22. De natuurlijke variabelen van de inwendige energie zijn
- druk, volume en tijd.
 - warmte, arbeid en volume.
 - deeltjesaantallen, druk en volume.
 - entropie, volume en deeltjesaantallen.**
23. De Gibbs-Duhem relatie voor de chemische potentiaal luidt
- $\sum_k \mu_k dn_k = 0$ bij constante druk en entropie.
 - $\sum_k \mu_k dn_k = 0$ bij constant volume en temperatuur.
 - $\sum_k n_k d\mu_k = 0$ bij constant volume en entropie
 - $\sum_k n_k d\mu_k = 0$ **bij constante druk en temperatuur.**
24. 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.**
25. De inwendige entropieproductie van een systeem
- is de som van producten van intensieve en extensieve thermodynamische variabelen en is altijd negatief.
 - is de som van producten van thermodynamische stromen en krachten en is nooit positief.
 - is de som van producten van intensieve en extensieve thermodynamische variabelen en is altijd positief.
 - is de som van producten van thermodynamische stromen en krachten en is nooit negatief.**

In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de opgave 3. Alle waarden hebben betrekking op standaardtemperatuur en -druk.

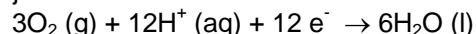
	$\Delta_f H$ (kJ/mol)	$\Delta_f G$ (kJ/mol)	S (J/(K mol))	c_p (J/(K mol))
C (s)	–	–	5.7	8.5
CO (g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.6	-174.8	160.7	112.3
H ₂ (g)				
O ₂ (g)	-	-	205.2	29.4
H ₂ O (l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3

Opgave 3 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

De *Direct Exchange Fuel Cell* zet ethanol direct om in CO₂ en H₂O. Bij de anode is de reactie gegeven door



en bij de kathode door



De brandstofcel werkt bij 90 °C en standaarddruk; zie vorige blad voor thermodynamische gegevens.

- a. Uit de totaalreactie van deze brandstofcel blijkt dat menging voor de thermodynamische berekeningen geen rol speelt. Zal menging bij een praktische cel van invloed zijn op de open spanning die gemeten wordt? Beargumenteer kort uw antwoord; schrijf daarbij de door u gevonden totaalreactie op.

De totaalreactie is $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Vloeistof en gas mengen praktisch niet, dus menging speelt geen rol bij de berekeningen.

Bij een praktische brandstofcel komen wel mengsels voor zoals $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ en $3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, dus bij die deelreacties wordt het Gibbs energieverschil daardoor beïnvloedt. Echter, het Gibbs energieverschil van de totaalreactie en de bijbehorende open spanning hangen alleen van begin- en eindtoestand af.

- b. Bereken de open spanning en het maximale rendement van de DEFC.

Eerst Gibbs energieverschil en enthalpieverschil berekenen en vervolgens rendement en open spanning.

$$\Delta G = \begin{pmatrix} -1 \\ -3 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} -174.8 \\ 0 \\ -394.4 \\ -237.1 \end{pmatrix} - \frac{90-25}{1000} \begin{pmatrix} 160.7 \\ 205.2 \\ 213.8 \\ 70 \end{pmatrix} \right\} \text{kJ/mol} = -1316.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \begin{pmatrix} -1 \\ -3 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} -277.6 \\ 0 \\ -393.5 \\ -285.8 \end{pmatrix} + \frac{90-25}{1000} \begin{pmatrix} 112.3 \\ 29.4 \\ 37.1 \\ 75.3 \end{pmatrix} \right\} \text{kJ/mol} = -1360.3 \text{ kJ/mol}$$

Hieruit volgt een open spanning van

$$E = \frac{|\Delta G|}{\nu_e F} = \frac{1316.3}{12 \times 96485} \text{ V} = 1.137 \text{ V}$$

en een rendement van

$$\eta = \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|} = \frac{1316.3}{1360.3} = 0.97$$

Voor de berekeningen van de energieën nemen de hetzelfde aantal significante cijfers als in de tabel en voor de open spanning en voor het rendement minder.

De verkregen waarden zijn naar verwachting voor brandstofcellen.

- c. Als in plaats van zuivere zuurstof lucht wordt gebruikt, dan wordt het rendement

- Groter
- Blijft hetzelfde
- Kleiner**

Beargumenteer kort uw hierboven aangekruiste antwoord.

Bij de beginttoestand komt een extra term $RT \ln x_{\text{O}_2}$ ten gevolge van het mengsel zuurstof met andere gasen. De eindtoestand verandert niet.

Koudmakend mengsel

Het mag bekend zijn dat er warmte voor nodig is om ijs te laten smelten. Deze warmte wordt onttrokken aan de omgeving. Tijdens dit experimentje wordt door middel van een speciaal trucje zoveel warmte onttrokken, dat het hele systeem temperaturen bereikt die ver onder nul liggen! De benodigheden:

- ijsklontjes
- keukenzout
- klein en groot glas
- water
- thermometer



Wanneer een zout toevoegt wordt aan smeltend ijs, dan zal er, doordat er wat zout oplost in het aanwezige water, een systeem ontstaan dat niet in evenwicht is. Om nu de evenwichtstoestand te kunnen bereiken, zal er ijs gaan smelten en zout oplossen, waarvoor warmte nodig is. Die warmte wordt aan het mengsel onttrokken. Een dergelijk mengsel wordt een koudmakend of cryogeen mengsel genoemd. Met ijs en keukenzout kan een temperatuur van -21°C bereikt worden! Een prima manier om iets af te koelen.

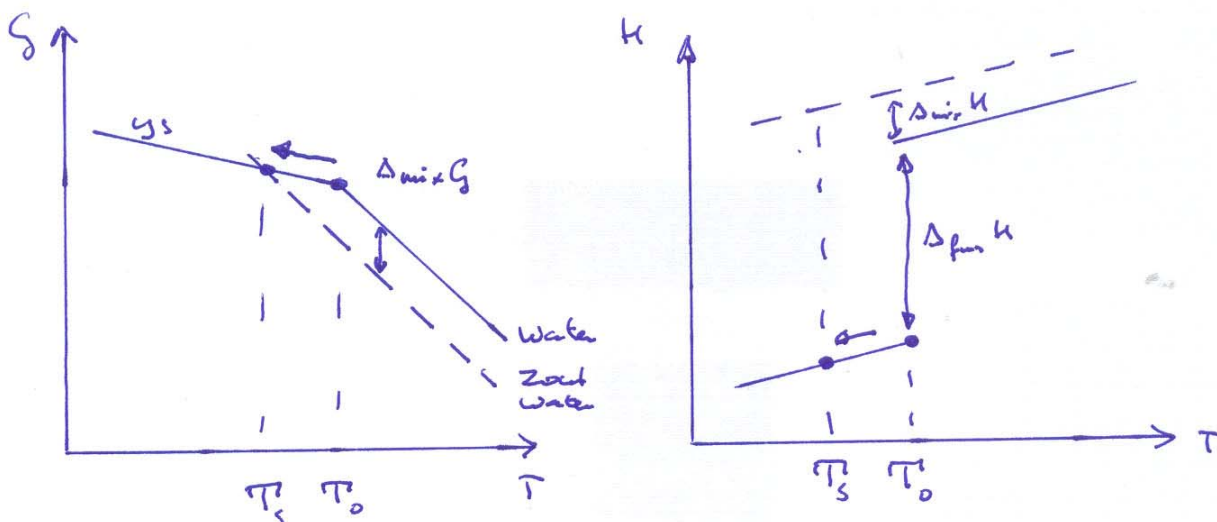
Hoe gaan we te werk. We beginnen ermee het kleine glas in het grote glas te plaatsen. De tussenruimte wordt gevuld met ijsklontjes, en het binnenste glas met water. In het water wordt een thermometer geplaatst. Zorg er natuurlijk wel voor dat de thermometer temperaturen beneden het vriespunt kan meten. Op het smeltende ijs wordt nu een flinke hoeveelheid zout gestrooid. Als snel zal de temperatuur van het water in het binnenste glas gaan dalen! Zorg ervoor dat er genoeg zout en ijs is, zodat het proces lang genoeg door kan gaan om de temperatuur van -21°C te halen. Het mengsel blijft koelen totdat het zout is opgelost en al het ijs is gesmolten.

Extra informatie: De cryoscopische constante K_f van een stof is gedefinieerd als $\Delta T = iK_f m_B$ met ΔT de vriespuntsdaling, i de van 't Hoff factor die aangeeft in hoeveel deeltjes de opgeloste stof dissocieert en m_B de molaliteit van de opgeloste stof. Voor water is die cryoscopische constante $1.858\text{ K}/(\text{mol}/\text{kg})$.

Opgave 4 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Beschouw nevenstaande tekst over koudmakende mengsels.

- a. Maak een schets van de Gibbs-energie en de enthalpiediagrammen en geef daarin aan hoe het proces verloopt. Beschrijf kort welke fenomenen een rol spelen in dit proces.



De fenomenen die optreden zijn

- Smelten/stollen

- Oplossen zout

b. Bereken de vriesenthalpie van water.

Er zijn nu twee uitdrukkingen, een in termen van de cryoscopische constante

$$\Delta T = iK_f m_B$$

met $m_B = x_B / M_A$. De andere is de standaarduitdrukking voor de vriespuntsverlaging

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{\Delta_{fus} H^\ominus} x_B$$

waaruit

$$\Delta_{fus} H^\ominus = \frac{RT_o^2 M_A}{K_f} = \frac{8.314 \times 273^2 \times 18 \cdot 10^{-3}}{1.858} \text{ J/mol} = 6002 \text{ J/mol}$$

Het aantal significante cijfers is ten hoogste 4. De waarde komt goed overeen met de realiteit.

c. In plaats van NaCl gebruikt men ook calciumchloride in het koudmakend mengsel. Hiermee wordt de maximale vriespuntsdaling

- groter;
- blijft gelijk;
- kleiner.

Beargumenteer kort uw antwoord.

De van 't Hoff factor is groter (3 ipv 2) terwijl de oplosbaarheid iets kleiner is maar de mengenthalpie is groter.

Opgave 5 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Voor de docent berekent het voedingsinstituut een energiebehoefte van 7,5 MJ per dag bij rust en 12,5 MJ bij het soort bezigheden die hij op een dag uitvoert. De afgegeven warmte bedraagt gemiddeld 80 W,

a. Analyseer het energieverbruik van de docent in termen van geleverde arbeid, afgegeven warmte en rendement.

Methode: De totale hoeveelheid warmte is gegeven door $\Delta Q = Pt$

Uitwerking: $\Delta Q = 80 \times 24 \times 3600 \text{ J} = 6.9 \text{ MJ}$

	$\Delta H \text{ (MJ)}$	$\Delta Q \text{ (MJ)}$	$\Delta W \text{ (MJ)}$	$\eta \text{ (\%)}$
geen arbeid	7.5	6.9	0.6	8
normale arbeid	12.5	6.9	5.6	45

Discussie: De nauwkeurigheid van de antwoorden is als gegeven. De constante warmteafgifte lijkt voor de rust-situatie een accepteerbaar rendement op te leveren maar voor de normale arbeidconditie een wat groot rendement. Het werkelijke rendement zal dichterbij de 8% liggen omdat de normale bezigheden maar gedeurende een beperkt deel van de dag zijn..

b. Bereken vervolgens de dagelijkse entropiehoeveelheid die is gemoeid met die warmteafgifte.

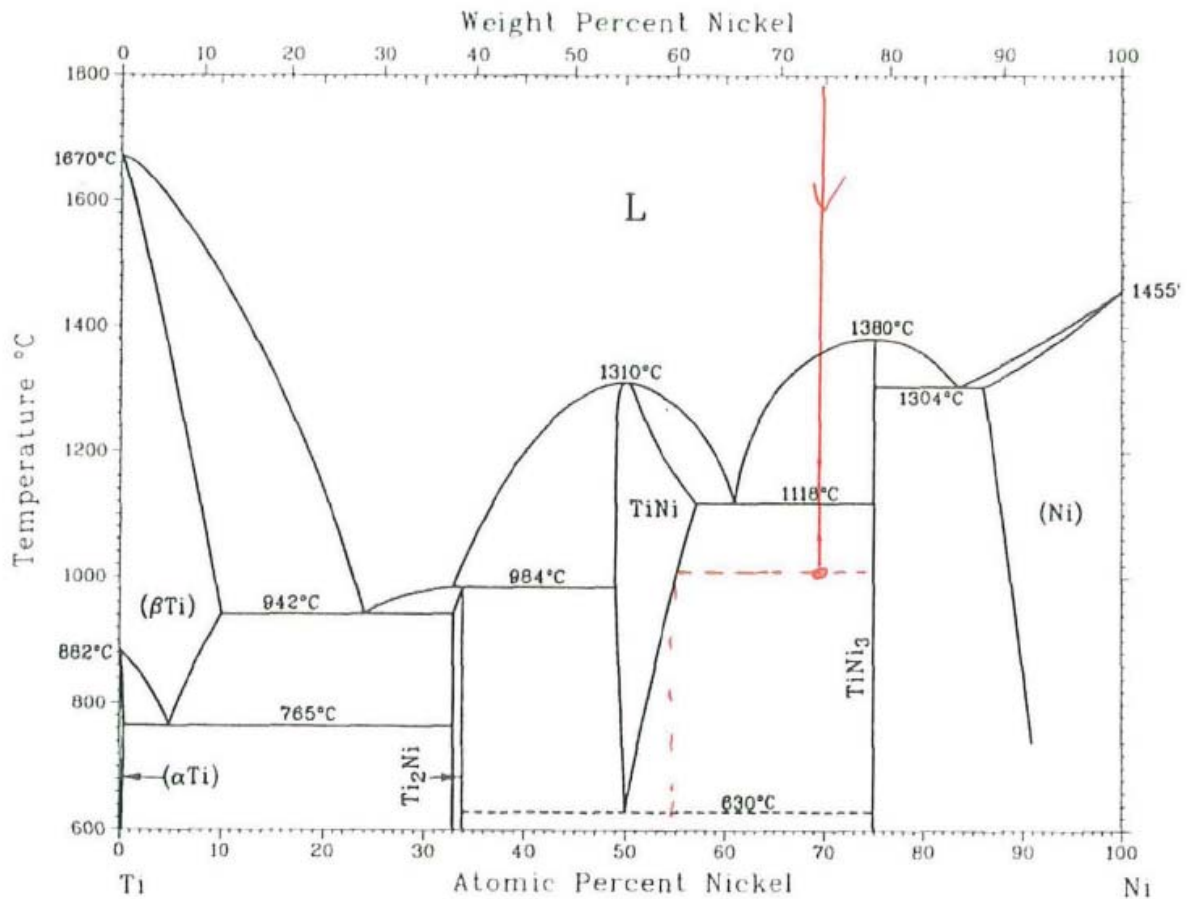
Methode: $\Delta S = \Delta Q / T_o$ met T_o de omgevingstemperatuur.

Uitwerking: $\Delta S = 6.9 \cdot 10^6 / 298 \text{ J/K} \approx 23 \text{ kJ/K}$

Discussie: er zijn geen getallen ter vergelijking beschikbaar.

c. De docent doet af en toe lange-afstands-wandelingen, waarbij hij van de orde van 8 uur stevig doorstapt. Hoe verandert het energetisch rendement van de docent; beargumenteer kort uw antwoord.

Hij verricht meer arbeid, maar daardoor neemt ook de lichaamstemperatuur toe en dus de warmte-afgifte. Er is waarschijnlijk sprake van een iets groter rendement, maar het zal niet veel zijn. De energietoevoer is voor of na het wandelen ook hoger.



Van het internet geplukt:

Geheugenmetaal (Eng. "Shape Memory Alloy" of SMA) is de benaming die binnen de materiaalkunde gebruikt wordt voor legeringen met "geheugeneigenschappen". Deze eigenschap houdt in dat het materiaal, nadat het is vervormd, terug kan keren naar diens originele geometrie indien het verwarmd wordt. Bij hogere temperaturen kan dit effect ook voorkomen als de belasting wordt weggehaald. Deze eigenschappen ontstaan doordat het materiaal, dat zich door vervorming in de martensietfase bevindt, na verloop van tijd terugspringt naar de austenietfase.

Het meest gangbare geheugenmetaal bestaat anno 2005 uit een legering van nikkel-titanium (NiTi) of een legering van koper-zink-aluminium (CuZnAl). NiTi-legeringen zijn duurder, maar hebben ook betere mechanische eigenschappen (vormverandering van tot wel 30%). De temperaturen waarbij het materiaal zijn eigenschappen verandert zijn karakteristiek aan het materiaal zelf en zijn te beïnvloeden door meer of minder legeringselementen toe te voegen.

De nikkel-titaniumlegering is voor het eerst ontdekt in 1965 door het "Naval ordnance laboratory" in de Verenigde Staten, en voor het eerst commercieel gemaakt onder de naam Nitinol (een acroniem voor Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratories).

Het grootste toepassingsgebied voor geheugenmetaal ligt in de geneeskunde, waar het gebruikt kan worden om bijvoorbeeld aders te verbreden of ruggewervels recht te trekken. Ook in de tandheelkunde wordt het gebruikt, om bijvoorbeeld een constante druk op de tanden uit te oefenen. Het in het lichaam geplaatste geheugenmetaal reageert op de temperatuur van het lichaam en verandert daardoor van vorm. Als actuator is de opmars van geheugenmetaal gestaag, doch geremd door de trage reactietijd (het materiaal moet opwarmen) en de grote hysteresis.

Volgens sommige critici van Uri Geller wordt beweerd dat Uri gebruikt maakt van het zogenoemde Geheugenmetaal om zijn buigbare lepel te kunnen verklaren.

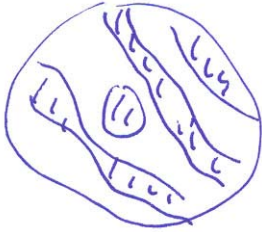
TA1 - Opgave 5 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Beschouw nevenstaande tekst over Nitinol.

- a. We hebben een vloeibaar mengsel van nikkel en titaan met 70 at% Ni bij 2000 °C en we koelen het af tot 1000 °C. Beschrijf het koelingstraject: welke fasen worden doorlopen en hoe verandert de structuur.

Koelingstraject: $L \rightarrow L + TiNi_3 \rightarrow TiNi + TiNi_3$

Microstructuur: eutectisch $TiNi/TiNi_3$ met $TiNi_3$



- b. Wat is de samenstelling van de resulterende fasen en wat is de massafractie van de fasen?

Methode: aflezen uit grafiek van samenstellingen, massafracties met hefboomregel.

Uitwerking:

TiNi-fase 55 at % Ni

TiNi₃-fase 75at % Ni

$$x_{TiNi} = (70-75)/(55-75) = 1/4, \quad x_{TiNi_3} = 3/4$$

Beschouwing: nauwkeurigheid conform afleesbaarheid, uitkomsten lijken redelijk.

- c. Geef, op basis van het fase-diagram, een korte verklaring voor het geheugeneffect van nitinol.

Mogelijke verklaring:

- *smelten → austeniet fase*
- *vervormen → martensietfase*
- *opwarmen → terug naar austenietfase*

TA 2 - Opgave 3 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Triethylamine en 2,4 dinitrophenol vormen een complex in chloorbenzeen. De evenwichtsconstante van de vormingsreactie is gemeten over een reeks van temperaturen:

Temperatuur (°C)	Evenwichtsconstante (\pm meetfout)
17.5	29670 \pm 1230
25.2	14450 \pm 560
30.0	9270 \pm 70
35.5	5870 \pm 120
39.5	3580 \pm 30
45.0	2670 \pm 70

a. Bereken de standaard Gibbs energie voor de complexvorming.

Hiervoor nemen we de gemeten waarde voor de evenwichtsconstante bij 25.2 °C, praktisch de standaardtemperatuur. Hiermee berekenen we de Gibbs energie als

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) = -8.314 \times 298 \times \ln(14450) \text{ J/mol} = -23.7 \text{ kJ/mol}$$

b. Bereken de standaard vormingsenthalpie en -entropie van het complex bij standaardtemperatuur.

We gebruiken de van 't Hoff relatie om de reactie-enthalpie te bepalen. We gebruiken twee punten rond kamertemperatuur om de helling te bepalen.

$$\Delta_r H^\circ = -R \frac{\Delta \ln(K)}{\Delta 1/T} = -8.314 \frac{\ln(29670) - \ln(14450)}{1/(273 + 17.5) - 1/(273 + 25.2)} \text{ J/mol} = -67.3 \text{ kJ/mol}$$

vervolgens kan de reactie-entropie gevonden worden met de Gibbs-Helmholtz relatie

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-67.3 + 23.7}{298} \text{ kJ/(K mol)} = -146.3 \text{ J/(K mol)}$$