

Tentamen Chemische Thermodynamica

Uitwerking

Vergeet niet uw naam, opleiding en studienummer(s) in te vullen. Veel succes!

Naam:

TUD/UL-studienummer:

Opleiding: **LST / MST / TA / TA2**

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.

- Bij toenemende temperatuur en constante druk neemt het molair volume van lucht
 - toe.
 - niet af of toe, blijft dezelfde.
 - op.
 - af.
- Het absolute nulpunt van de thermodynamische temperatuurschaal
 - ligt bij het kookpunt van Helium.
 - is experimenteel niet meetbaar.
 - wordt experimenteel gemeten door moleculen in een val te houden.
 - ligt bij het vriespunt van water.
- Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energieverschil $\Delta G = G_B - G_A$
 - < 0
 - $= 0$
 - ≈ 0
 - > 0
- De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
 - druk, enthalpie en samenstelling.
 - druk, temperatuur en molair volume.
 - druk, temperatuur en samenstelling.
 - druk, entropie en samenstelling.
- Voor een mengsel van n componenten met molfracties x_j geldt voor de molaire Gibbs vormingsenergie
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\circ$
 - $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\circ + RT \ln x_j]$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\circ + RT \ln x_j]$
- 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, entropie en warmtecapaciteit.
 - druk, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, entropie en warmtecapaciteit.
- Met de relatie van Gibbs-Helmholtz kan uit de Gibbs energie en de enthalpie

- de absolute vormingsentropie van een stof bepaald worden
 - de entropieverandering van een proces bepaald worden.
 - de vormingstemperatuur van een stof bepaald worden.
 - de vormingstemperatuurverandering van een stof bepaald worden.
8. De reactie enthalpie geeft
- het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
 - de verandering van de enthalpie met de reactievoortgang.
 - de maximale hoeveelheid arbeid die uit een reactie kan voortkomen.
 - aan of een chemische reactie reversibel of irreversibel is.
9. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{-\Delta_r S^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r H^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r A^\circ / (RT)\}$.
10. De reactie-enthalpie bepaalt van de evenwichtsconstante
- de drukafhankelijkheid.
 - de reversibiliteit.
 - de volume-verandering.
 - de temperatuur-afhankelijkheid.
11. 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.
12. Een fasengrens is
- een lijn die twee fasengebieden snijdt.
 - de verbindingslijn tussen twee fasengebieden.
 - de verzameling evenwichtstoestanden waarbij de twee naastliggende fasen dezelfde Gibbs energie hebben.
 - de energiebarrière tussen twee fasen.
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. 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.
15. Met de Clapeyronvergelijking 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.
16. Met de Clausius-Clapeyronvergelijking berekent men
- de dampspanning bij een andere temperatuur dan de standaard temperatuur.
 - de smelttemperatuur.
 - de logarithme van de helling van de smeltlijn.

- de stollingsenthalpie.
17. 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.
18. Volgens de wet van Dalton
- zijn alle gassen gelijk.
 - mag men geen onderscheid maken tussen verschillende gascomponenten.
 - draagt elke gascomponent bij aan de totaal druk evenredig met de molfractie van die component.
 - is de som van de molfracties gelijk aan de totale druk van het gasmengsel.
19. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
 - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
 - 0.
 - 1.
20. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
 - gassen bij de Boyle-temperatuur.
 - verdunde oplossingen.
 - ideale oplossingen.
21. Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie
- constant.
 - minimaal.
 - maximaal.
 - een toenemende functie.
22. 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.
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. 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.
25. Het theorema van Gouy en Stodola legt een verband tussen
- verloren arbeid en de totale entropieproductie van het systeem.
 - nuttige arbeid en de totale entropieproductie van het systeem.
 - verloren arbeid en de inwendige entropieproductie van het systeem.
 - nuttige arbeid en de inwendige entropieproductie van het systeem.

TA

21. 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.
22. Voorbeelden van fasepunten zijn
- kritisch punt, dauwpunt en tripelpunt.
 - kookpunt, tripelpunt en eutectisch punt.
 - vriespunt, kookpunt en dauwpunt.
 - kritisch punt, tripelpunt en eutectisch punt.
23. Uit een vloeistof-vloeistof fasendiagram kan men
- de maximale oplosbaarheid van de ene vloeistof in de andere bij een bepaalde temperatuur vinden.
 - de oppervlaktespanning tussen de twee vloeistoffen bepalen.
 - de maximale oplosbaarheid van een vaste stof in een mengsel van twee vloeistoffen bij een bepaalde mengverhouding vinden.
 - de gemiddelde dichtheid van een vloeistof-vloeistof mengsel bepalen.
24. Bij een eutectisch punt in een vast-vloeistof diagram
- treedt spontane fasenscheiding op.
 - gaat vloeistof over in vaste stof zonder volumeverandering.
 - zijn vloeistof en vaste stof in evenwicht bij dezelfde compositie.
 - verandert de druk niet tijdens een fasenovergang.
25. Bij een congruent smeltpunt
- ontstaat een vaste verbinding met dezelfde samenstelling als de smelt.
 - ontstaat een vaste stof met dezelfde samenstelling als de smelt.
 - lopen de fasenlijnen symmetrisch uiteen.
 - ontspringen de fasenlijnen onder dezelfde hoek.

TA2

1. Bij toenemende temperatuur en constante druk neemt het molair volume van lucht
- toe.
 - niet af of toe, blijft dezelfde.
 - op.
 - af.
2. 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. Die correctie is klein, zolang het gas
- een Boyle gas is.
 - niet kookt.
 - ongeladen is.
 - ver van het kritisch punt is.
3. Gassen gedragen zich als een ideaal gas in de limiet van
- grote druk.
 - groot molair volume.
 - grote dichtheid.
 - grote molaire massa.
4. Het absolute nulpunt van de thermodynamische temperatuurschaal
- ligt bij het kookpunt van Helium.

- is experimenteel niet meetbaar.
 - wordt experimenteel gemeten door moleculen in een val te houden.
 - ligt bij het vriespunt van water.
5. Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energieverschil $\Delta G = G_B - G_A$
- < 0
 - $= 0$
 - ≈ 0
 - > 0
6. De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
- druk, enthalpie en samenstelling.
 - druk, temperatuur en molair volume.
 - druk, temperatuur en samenstelling.
 - druk, entropie en samenstelling.
7. De uitdrukking $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$ houdt in dat voor het Gibbs energieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de druk verschilt geldt
- $\Delta G = (V_B - V_A)p$
 - $\Delta G = \Delta V(p_B - p_A)$
 - $\Delta G = (V_B - V_A)\Delta p$
 - $\Delta G = V(p_B - p_A)$
8. De uitdrukking $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$ houdt in dat voor het Gibbs energieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
- $\Delta G = -(S_B - S_A)T$
 - $\Delta G = -(S_B - S_A)\Delta T$
 - $\Delta G = -S(T_B - T_A)$
 - $\Delta G = -\Delta S(T_B - T_A)$
9. Voor een mengsel van n componenten met molfracties x_j geldt voor de molaire Gibbs vormingsenergie
- $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\ominus$
 - $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
10. 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 warmte volledig wordt omgezet in arbeid.
 - de aan het systeem toegevoegde warmte volledig wordt omgezet in uitzetting.
 - zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden onttrokken.
11. Voorbeelden van expansie-arbeid zijn
- elektromotor-aandrijving, spiercontractie en stofexplosies.
 - gasturbine-aandrijving, uitzetten van spoorstaven en zwarte straling.
 - gasturbine-aandrijving, uitzetten van spoorstaven en stofexplosies.
 - elektromotor-aandrijving, spiercontractie en zwarte straling.
12. De uitdrukking $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\ominus dn_j$ houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt

- $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})T$
- $\Delta H = c_p (T_B - T_A)$
- $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
- $\Delta H = \Delta c_p (T_B - T_A)$
13. In de uitdrukking $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$ is $\alpha_T = (\gamma_V)^{\alpha V/dT}$ de thermische uitzettingscoëfficiënt. Voor een ideaal gas is daardoor de drukafhankelijkheid van de enthalpie
- 0
- klein in vergelijking met een vloeistof
- groot in vergelijking met een vloeistof
- ∞
14. In de uitdrukking $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$ is $\alpha_T = (\gamma_V)^{\alpha V/dT}$ de thermische uitzettingscoëfficiënt. Voor vloeistoffen en vaste stoffen is daardoor de drukafhankelijkheid van de enthalpie
- 0
- temperatuur-onafhankelijk.
- temperatuur-afhankelijk.
- onafhankelijk van het molair volume.
15. Het maximale rendement van een spontaan verlopend exotherm proces met Gibbs energieverandering ΔG en enthalpieverandering ΔH is
- 0
- $|\Delta G/\Delta H|$
- $|\Delta H/\Delta G|$
- 1
16. Met de relatie van Gibbs-Helmholtz kan uit de Gibbs energie en de enthalpie
- de absolute vormingsentropie van een stof bepaald worden
- de entropieverandering van een proces bepaald worden.
- de vormingstemperatuur van een stof bepaald worden.
- de vormingstemperatuurverandering van een stof bepaald worden.
17. De ongelijkheid van Clausius houdt in dat bij een proces
- entropie wordt geproduceerd.
- warmte wordt geproduceerd.
- arbeid wordt geproduceerd.
- enthalpie wordt geproduceerd.
18. De uitdrukking van Boltzmann voor de entropie, $S = k \ln W$, betekent dat de entropie toeneemt als
- de informatie in het systeem beter verdeeld is.
- de moleculaire snelheidsverdeling in een systeem scherper gepiekt is.
- de energie in een systeem homogener verdeeld raakt.
- een systeem minder chaotisch wordt.
19. De uitspraak "bij elk proces wordt entropie geproduceerd" is
- waar, omdat bij elk proces massa-, warmte- of andere stromen bestaan.
- waar, omdat bij elk proces onderdelen bewegen.
- waar, omdat elk proces warmte met de omgeving uitwisselt.
- niet waar, omdat er processen zijn die geen warmte produceren.
20. De reactie enthalpie geeft
- het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
- de verandering van de enthalpie met de reactievoortgang.
- de maximale hoeveelheid arbeid die uit een reactie kan voortkomen.
- aan of een chemische reactie reversibel of irreversibel is.
21. De dimensie van de molaire reactie Gibbs energie is
- J/K
- $J/(K \text{ mol})$
- J/mol

- $J / K \text{ mol}$
22. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{-\Delta_r S^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r H^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r A^\circ / (RT)\}$.
23. De dimensie van de evenwichtsconstante van een chemische reactie
- hangt af van de reactie zelf.
 - is mol/L.
 - is er niet (dimensieloos).
 - is kg/mol.
24. Een evenwichtsconstante is niet drukafhankelijk omdat
- die verwaarloosbaar is.
 - die gedefinieerd is bij standaard druk.
 - gassen niet bij een reactie betrokken worden.
 - bij de reactie andere moleculen verdwijnen dan er gecreëerd worden.
25. De reactie-enthalpie bepaalt van de evenwichtsconstante
- de drukafhankelijkheid.
 - de reversibiliteit.
 - de volume-verandering.
 - de temperatuur-afhankelijkheid.

Vergeet niet uw naam, opleiding en studienummer(s) in te vullen. Uitwerkingen en kladberekeningen kunnen op de achterzijde van de vellen gemaakt worden. Geef van berekeningen eerst de methode, dan de uitwerking en tenslotte een korte beschouwing. Veel succes!

Naam:

TUD/UL-studienummer:

Opleiding: **LST / MST / TA / TA2**

Opgave 2: Essay (gewicht 1 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. Een berekening maakt essentieel deel uit van het essay.
- 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.

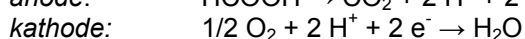
Opgave 3 (gewicht 3 uit 10 punten)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(K mol))	c_p (J/(K mol))
HCOOH (l)	-425.0	-361.4	129.0	99.0
O ₂ (g)	0.0	-	205.2	29.4
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1
H ₂ O (l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3

De *Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC)* zet methaanzuur (mierenzuur) direct om in CO₂ en H₂O. De totaalreactie is $\text{HCOOH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. De brandstofcel werkt bij 30 °C en standaarddruk; zie boven voor thermodynamische gegevens.

- a. [10%] Geef de deelreacties die aan de elektroden optreden en bepaal de stoichiometrische coëfficiënt van de elektronen.

De deelreacties zijn



De stoichiometrische coëfficiënt van de elektronen is 2.

- b. [80%] Bereken de open spanning en het maximale rendement van de DFAFC.

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

$$\Delta G = \begin{pmatrix} -1 \\ -1/2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} -361.4 \\ 0 \\ -394.4 \\ -237.1 \end{pmatrix} - \frac{30-25}{1000} \begin{pmatrix} 129.0 \\ 205.2 \\ 213.8 \\ 70 \end{pmatrix} \right\} \text{kJ/mol} = -270.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \begin{pmatrix} -1 \\ -1/2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} -425.0 \\ 0 \\ -393.5 \\ -285.8 \end{pmatrix} + \frac{30-25}{1000} \begin{pmatrix} 99.0 \\ 29.4 \\ 37.1 \\ 75.3 \end{pmatrix} \right\} \text{kJ/mol} = -254.3 \text{ kJ/mol}$$

Hieruit volgt een open spanning van

$$E = \frac{|\Delta G|}{\nu_e F} = \frac{270.4}{2 \times 96485} \text{ V} = 1.40 \text{ V}$$

en een maximaal rendement van 100% omdat het proces endotherm is, $|\Delta G| > |\Delta H|$.

Voor de berekeningen van de energieën en de open spanning nemen de hetzelfde aantal significante cijfers als in de tabel. De verkregen waarden zijn naar verwachting voor brandstofcellen.

- c. [10%] Als in plaats van zuivere zuurstof lucht wordt gebruikt, dan wordt het rendement

- Groter
- Blijft hetzelfde
- Kleiner**

Beargumenteer kort het hierboven aangekruiste antwoord.

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

Opgave 4 (gewicht 1 uit 10 punten)

Een verffabriek zoekt naar de beste methode om de dispersiegraad van een octaangedragen polystyreen-dispersieverf te meten. De dispersie bestaat uit bolletjes van 3.5 nm polystyreen (massadichtheid 0.909 kg/dm³, massagetal 114.2) en de concentratie is 4% (m/m).

- a. [30%] Van octaan is bekend dat het normale kookpunt ligt bij 398.7 K en dat het bij 345.2 K ligt bij 0.200 Bar. Breken uit deze gegevens de verdampingsenthalpie van octaan.

We gebruiken de wet van Clausius Clapeyron om de verdampingsenthalpie te berekenen

$$\Delta_{\text{vap}}H = -R \frac{\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Met de gegevens, het normale kookpunt is bij standaard druk, wordt dat

$$\Delta_{\text{vap}}H = -R \frac{\ln(0.2)}{\frac{1}{345.16} - \frac{1}{398.7}} \text{ J/mol} = 34.4 \text{ kJ/mol}$$

Het aantal significante cijfers is 3.

- b. [30%] Bereken de kookpuntsverhoging van deze dispersie.

We gebruiken de formule voor de kookpuntsverhoging

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{vap}}^2}{\Delta_{\text{vap}}H} x_B$$

met het hierboven genoemde kookpunt en de berekende verdampingsenthalpie. De molfractie van de dispersie berekenen we met

$$x_B \approx \frac{m_B / \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \rho_B N \right)}{1 / (M_A)}$$

met m_B de massa polystyreen per kg oplosmiddel, a de straal van het bolletje, ρ_B de massadichtheid van de polystyreen, N het getal van Avogadro en M_A de molaire massa van octaan.

Voor de molfractie berekenen we

$$x_B \approx \frac{0.04 / \left(\frac{4\pi}{3} (2.5 \cdot 10^{-9})^3 \times 0.909 \cdot 10^3 \times 6.02 \cdot 10^{23} \right)}{1 / (114.2 \cdot 10^{-3})} = 4.65 \cdot 10^{-5}$$

en daarmee wordt de kookpuntsverhoging

$$\Delta T = \frac{8.314 \times (398.7)^2}{34.4 \cdot 10^3} \times 4.65 \cdot 10^{-5} \text{ K} = 0.002 \text{ K}$$

en dus verwaarloosbaar.

De nauwkeurigheid is 2 significante cijfers.

- c. [30%] Bereken ook de osmotische druk uitgedrukt in centimeter stijghoogte van het oplosmiddel.

We gebruiken de formule van Van 't Hoff voor de osmotische druk en die voor de hydrostatische druk en vinden

$$h = \frac{RT}{M_A g} x_B$$

waarin g de zwaartekrachtsversnelling.

Met de hierboven gegeven en berekende waarden vinden we dan

$$h = \frac{8.314 \times 298.15}{114.2 \cdot 10^{-3} \times 9.81} \times 4.65 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 10.2 \text{ cm}$$

waarbij het aantal significante cijfers 2 a 3 bedraagt.

- d. [10%] Welke methode zou u het bedrijf adviseren te gebruiken? Licht uw antwoord kort toe.

Opgave 5 (gewicht 1 uit 10 punten)

Een voortstuwingsmechanisme gebruikt vloeibaar stikstof als "brandstof". De voortstuwing vindt plaats door dat het stikstof wordt opgewarmd aan de omgeving en in een turbine geëxpandeerd. Voor de verzadigde vloeibare stikstof is de enthalpie -121.5 kJ/kg en de entropie 2.85 kJ/K/kg. Voor de gasvormige stikstof bij standaardcondities (300K, 1 atm) is de enthalpie 172.1 kJ/kg en de entropie 6.25 kJ/K/kg.

- a. [30%] Bereken de maximale arbeid die het mechanisme kan leveren per kg "brandstof".

De maximale arbeid is gelijk aan de Gibbs energieverandering in het proces, dat kan worden berekend met

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Met de bovenstaande gegevens berekenen we

$$\Delta H = 172.1 - (-121.5) \text{ kJ/kg} = 293.6 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta S = 6.25 - 2.85 \text{ kJ/K/kg} = 3.40 \text{ kJ/K/kg}$$

$$\Delta G = 293.6 - 300 \times 3.4 \text{ kJ/kg} = -726.4 \text{ kJ/kg}$$

De maximale arbeid is dus 726.4 kJ/kg brandstof. Het aantal significante cijfers is 3.

- b. [20%] Wat is het maximale rendement van het proces?

Het proces is endotherm en het maximale rendement is dus 100%.

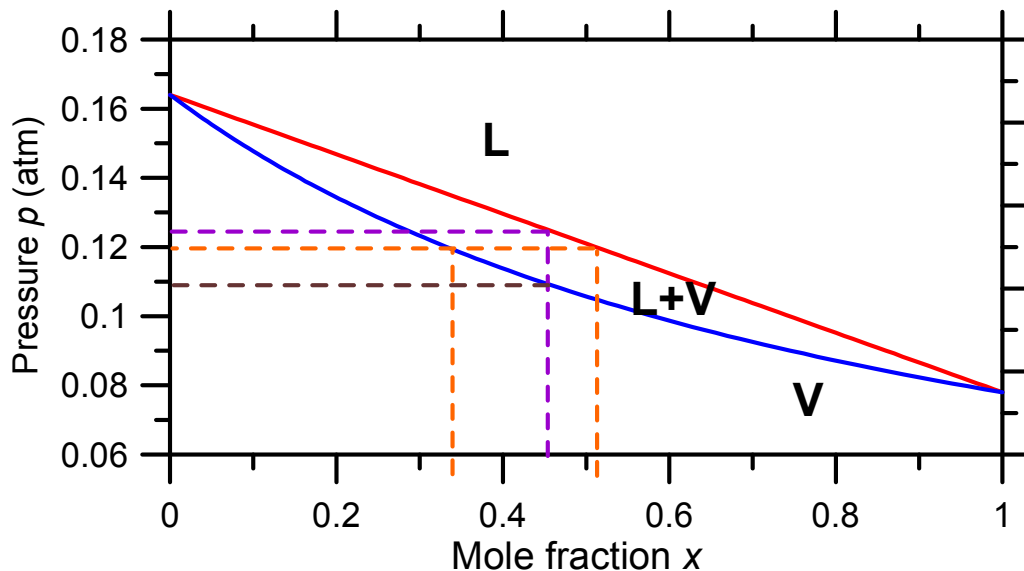
- c. [30%] Stel dat het werkelijke rendement niet meer dan 10% bedraagt, wat is dan de entropieproductie van het voortstuwingsmechanisme?

We gebruiken het Gouy-Stodola theorema om de entropieproductie te berekenen uit de verloren arbeid

$$\Delta_{irr} S = \frac{\Delta W_{lost}}{T_{omg}}$$

De verloren arbeid is 90% van de maximale arbeid, dus 654 kJ/kg en daarmee is de entropieproductie 2.2 kJ/K/kg bij een omgevingstemperatuur van 300 K.

Opgave TA - 5 (gewicht 1 uit 10 punten)



Beschouw een – ideaal verondersteld – mengsel van ethanol en methanol bij 25 °C. De dampspanningen zijn respectievelijk 0.078 atm en 0.164 atm.

- a. [10%] Geef in het fasendiagram de verschillende fasen goed aan.

Zie bovenstaand figuur.

- b. [30%] Bepaal het kookpunt en het condensatiepunt bij een molfractie ethanol van 45%.

Het kookpunt vindt men met de Wet van Raoult en de Wet van Dalton als

$$p = (1 - x)p_1^* + xp_2^*$$

met x de molfractie ethanol. De subindex van de dampdruk geeft respectievelijk aan methanol en ethanol. Voor $x = 0.45$ vindt men (paarse stippellijn in bovenstaande grafiek)

$$p = 0.55 \times 0.164 + 0.45 \times 0.078 \text{ atm} = 0.125 \text{ atm}$$

Voor het damppunt vindt men

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{yp_1^* + (1 - y)p_2^*}$$

en voor $y = 0.45$ vinden we dan (bruine stippellijn in bovenstaande grafiek).

$$p = \frac{0.078 \times 0.164}{0.45 \times 0.164 + 0.55 \times 0.078} \text{ atm} = 0.110 \text{ atm}$$

- c. [30%] Wat is bij een druk van 0.120 atm de samenstelling van de vloeistoffase en van de dampfase?

Bij een gegeven druk in het tweefasengebied is de molfractie van de vloeistoffase gegeven door

$$x = \frac{p - p_1^*}{p_2^* - p_1^*}$$

en voor een druk van $p = 0.120$ atm vinden we

$$x = \frac{0.120 - 0.164}{0.078 - 0.164} = 0.51$$

Voor de molfractie van de dampfase geldt

$$y = \frac{p - p_1^*}{p_2^* - p_1^*} \frac{p_2^*}{p}$$

wat geeft

$$y = \frac{0.120 - 0.164}{0.078 - 0.164} = 0.33$$

- d. [30%] Wat is de molfractie damp bij een druk van 0.120 atm (ten opzichte van het totaal aan vloeistof en damp)?

Hiervoor gebruiken we de hefboomregel

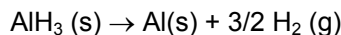
$$\frac{n_v}{n_v + n_L} = \frac{x_t - x}{y - x}$$

wat oplevert

$$\frac{n_v}{n_v + n_L} = \frac{0.45 - 0.51}{0.33 - 0.51} = \frac{1}{3}$$

Opgave TA2 - 2 (gewicht 2 uit 10 punten)

Op dit moment wordt veel onderzoek verricht naar opslagmateriaal voor waterstof. Een goede kandidaat is alaan (AlH₃) dat met een nat-chemische procedure gemaakt kan worden. Bij ontleding komt waterstofgas vrij en vervalt het alaan tot aluminium volgens de reactie



waarbij de druk op een vaste waarde van 1 bar gehouden wordt. De relevante thermodynamische gegevens zijn

Stof	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(Kmol))	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
AlH ₃	-11.43	30.1	46.49
Al	0	28.3	0
H ₂	0	130.7	0

- d. Bereken de standaard vormingsentropie van alaan.

Antwoord: er zijn twee berekeningsmethoden mogelijk

1. met de Gibbs-Helmholtz vergelijking

$$\Delta_f S^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ - \Delta_f G^\circ}{T^\circ} = \frac{(-11.43 - 46.49) \times 10^3}{298.15} \text{ J/(K mol)} = -194.2 \text{ J/(K mol)}$$

2. of met de absolute entropiewaarden in een vormingsreactie

$$\Delta_f S^\circ = S_{\text{AlH}_3}^\circ - (S_{\text{Al}}^\circ + \frac{3}{2} S_{\text{H}_2}^\circ) = 30.1 - (28.3 - \frac{3}{2} \times 130.7) \text{ J/(K mol)} = -194.2 \text{ J/(K mol)}$$

- e. Verloopt het proces spontaan bij 112 °C en standaarddruk?

Antwoord: voor het Gibbs-energieverschil van het proces geldt

$$\Delta G = -\left\{ \Delta_f G_{\text{AlH}_3}^\circ - (T - T^\circ) \Delta_f S_{\text{AlH}_3}^\circ \right\} = -\left\{ 46.49 \cdot 10^3 - (112 - 25) \times (-194.2) \right\} \text{ J/mol} = -63.4 \text{ kJ/mol}$$

en is negatief, dus het proces verloopt spontaan.

- f. Welke waterstofdruk bij 298 K zal nodig zijn om het ontledingsproces te stoppen (Neem bij deze berekening aan dat H₂ onder alle omstandigheden zich als een ideaal gas gedraagt.)?

Antwoord: Alleen de vormingsenergie van waterstof is drukafhankelijk, de vaste stoffen nauwelijks, dus

$$\Delta_f G_{\text{H}_2} = \Delta_f G_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

waarmee voor het proces geldt

$$\Delta G = -\Delta_f G_{\text{AlH}_3}^\circ + \frac{3}{2} RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \Rightarrow \frac{p}{p^\circ} = \exp \left(\frac{\Delta_f G_{\text{AlH}_3}^\circ}{\frac{3}{2} RT} \right) \approx 2.7 \cdot 10^5$$

dus ongeveer 270000 Bar.