

# Tentamen Chemische Thermodynamica

## Woensdag 26 augustus 2009, 9:00 – 12:00 uur

### Opgave 1 (gewicht 4 uit 10 punten) voor MST/LST

- Het molair volume van lucht bij kamertemperatuur en omgevingsdruk kan, bij benadering, berekend worden als
  - $RT/p \approx 25 \text{ m}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 2,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
  - $RT/p \approx 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
- 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 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 temperatuur verschilt geldt
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)T$
  - $G_B \approx G_A - (S_B - S_A)\Delta T$
  - $G_B \approx G_A - \Delta S(T_B - T_A)$
  - $G_B \approx G_A - S(T_B - T_A)$
- 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.
- De uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$  houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})T$
  - $H_B \approx H_A + (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
  - $H_B \approx H_A + \Delta c_p (T_B - T_A)$
  - $H_B \approx H_A + c_p (T_B - T_A)$
- In de uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$  is  $\alpha_T = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$  de thermische uitzettingscoëfficiënt. 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  $T_x$ -diagram en hoger in een  $p_x$  diagram.
  - hoger in een  $T_x$ -diagram en lager in een  $p_x$  diagram.
  - lager in een  $T_x$ -diagram en hoger in een  $p_x$  diagram.
  - lager in een  $T_x$ -diagram en lager in een  $p_x$  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 1 (gewicht 4 uit 10 punten) voor TA1

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 een fasenovergang is.
3. Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energieverschil  $\Delta G = G_B - G_A$

- $< 0$
- $= 0$
- $\approx 0$
- $> 0$

4. 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

- $\Delta G = (V_B - V_A)p$
- $\Delta G = \Delta V(p_B - p_A)$
- $\Delta G = (V_B - V_A)\Delta p$
- $\Delta G = V(p_B - p_A)$

5. 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

- $\Delta G = -(S_B - S_A)T$
- $\Delta G = -(S_B - S_A)\Delta T$
- $\Delta G = -S(T_B - T_A)$
- $\Delta G = -\Delta S(T_B - T_A)$

6. Voor een mengsel van  $n$  componenten met molfracties  $x_j$  geldt voor de molaire Gibbs vormingsenergie

- $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\ominus$
- $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
- $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
- $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$

7. 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.

8. De uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$  houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
- $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})T$
  - $\Delta H = c_p (T_B - T_A)$
  - $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
  - $\Delta H = \Delta c_p (T_B - T_A)$
9. Het maximale rendement van een spontaan verlopend exotherm proces met Gibbs energieverandering  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  is
- 0
  - $|\Delta G/\Delta H|$
  - $|\Delta H/\Delta G|$
  - 1
10. 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.
11. De ongelijkheid van Clausius houdt in dat bij een proces
- entropie wordt geproduceerd.
  - warmte wordt geproduceerd.
  - arbeid wordt geproduceerd.
  - enthalpie wordt geproduceerd.
12. 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.
13. 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.
14. De dimensie van de molaire reactie Gibbs energie is
- $J/K$
  - $J/(K \text{ mol})$
  - $J/\text{mol}$
  - $J/K \text{ mol}$
15. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{-\Delta_r S^\circ/(RT)\}$ .
  - $\exp\{-\Delta_r H^\circ/(RT)\}$ .
  - $\exp\{-\Delta_r G^\circ/(RT)\}$ .
  - $\exp\{-\Delta_r A^\circ/(RT)\}$ .
16. 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.
17. 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.
18. De reactie-enthalpie bepaalt van de evenwichtsconstante
- de drukafhankelijkheid.
  - de reversibiliteit.
  - de volume-verandering.
  - de temperatuur-afhankelijkheid.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
  - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
  - 0.
  - 1.
24. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
  - gassen bij de Boyle-temperatuur.
  - verdunde oplossingen.
  - ideale oplossingen.
25. De activiteit van een component in een oplossing heeft
- de dimensie mol/L.
  - de dimensie mol/kg.
  - dezelfde dimensie als de concentratie.
  - geen dimensie.

**Opgave 1** (gewicht 4 uit 10 punten) voor 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 viriaalexpan­sie, 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 een fasenovergang 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  $\Delta G = G_B - G_A$
- $< 0$
  - $= 0$
  - $\approx 0$
  - $> 0$

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  $dH = (1 - \alpha T) V dp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\ominus dn_j$  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  $dH = (1 - \alpha T) V dp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\ominus dn_j$  is  $\alpha_T = (\frac{1}{V})^{dV/dT}$  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
  - $\infty$
14. In de uitdrukking  $dH = (1 - \alpha T) V dp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\ominus dn_j$  is  $\alpha_T = (\frac{1}{V})^{dV/dT}$  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  $\Delta G$  en enthalpieverandering  $\Delta H$  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.

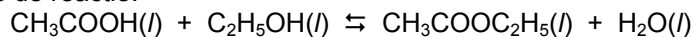


17. De ongelijkheid van Clausius houdt in dat bij een proces
- entropie wordt geproduceerd.
  - warmte wordt geproduceerd.
  - arbeid wordt geproduceerd.
  - enthalpie wordt geproduceerd.
18. De uitdrukking van Boltzmann voor de entropie,  $S = k \ln W$ , betekent dat de entropie toeneemt als
- de informatie 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
- $J / K$
  - $J / (K \text{ mol})$
  - $J / \text{mol}$
  - $J / K \text{ mol}$
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.

**Opgave 2** (gewicht 3 uit 10 punten)

component	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$C^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l)$	-479.0	259.4	170.1
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.8	69.9	75.3
$\text{CH}_3\text{COOH}(l)$	-484.5	159.8	124.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	-277.7	160.7	111.5

Azijnzuur wordt in de vloeibare fase veresterd met ethanol bij 373 K en 1 atmosfeer tot ethylacetaat en water volgens de reactie:



Er is oorspronkelijk 1 mol azijnzuur en 1 mol ethanol aanwezig.

a. [40%] Bepaal m.b.v. de tabel de evenwichtsconstante  $K$  bij 373 K.

*Methode:*  $K = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r H^\circ / T - \Delta_r S^\circ}{R}\right\}$  met  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$  en  $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$   
 waarbij de temperatuurafhankelijkheid van de enthalpie en entropie wordt verwaarloosd.

*Uitwerking:*  $\Delta_r H^\circ = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -484.5 \\ -277.7 \\ -479.0 \\ -285.8 \end{pmatrix} \text{ kJ/mol} = -2.6 \text{ kJ/mol}$  en

$$\Delta_r S^\circ = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 159.8 \\ 160.7 \\ 259.4 \\ 69.9 \end{pmatrix} \text{ J/(K mol)} = 8.8 \text{ J/(K mol)}$$

$$\text{zodat } K = \exp\left\{-\frac{2600/373 - 8.8}{8.314}\right\} = 6.66$$

*Beschouwing:* De reactie verloopt spontaan, dus het evenwicht ligt aan de rechterkant van de vergelijking. Het aantal significante cijfers is in overeenstemming met de gegevens 3

b. [40%] Bepaal de voortgang van de reactie en de molfractie ethylacetaat in het reactiemengsel bij evenwicht (373 K). Geef aan welke aannames je hebt gemaakt.

*Methode:* Noem de reactievoortgang  $\xi$ , dan is er bij het bereiken van evenwicht  $1-\xi$  mol azijnzuur en  $1-\xi$  mol ethanol over en zijn er  $\xi$  mol ethylacetaat en  $\xi$  mol water ontstaan. De totale hoeveelheid stof is 2 mol gebleven. De evenwichtsconstante geeft dan

$$K = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} \text{ waaruit volgt } \xi = \frac{1}{1+\sqrt{1/K}}. \text{ De molfractie ethylacetaat is } \xi/2.$$

*Uitwerking:*  $\xi = \frac{1}{1+\sqrt{1/6.66}} = 0.72$  en de molfractie ethylacetaat 0.36.

*Beschouwing:* Het aantal significante cijfers is tenminste 2, de ordegrotten zijn correct.

c. [20%] De temperatuur van het reactievat wordt constant gehouden. Hoeveel warmte moet worden aan- of afgevoerd?

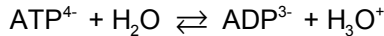
*Methode:* Er is  $\xi/2$  mol ethylacetaat geproduceerd, dus de warmte-uitwisseling was  $\frac{\xi}{2} \Delta_r H^\circ$

*Uitwerking:*  $Q = \frac{\xi}{2} \Delta_r H^\circ = \frac{0.72}{2} (-2.6) \text{ kJ} = -0.94 \text{ kJ}$

*Beschouwing:* De reactie is exotherm, dus er moet 940 J worden afgevoerd. Het aantal significante cijfers is tenminste 2, de hoeveelheid warmte is redelijk klein.

**Opgave 3** (gewicht 1 uit 10 punten, **3 voor TA2**)

De hydrolyse van ATP kan met de volgende reactie beschreven worden



waarin P staat voor de fosfaatgroep  $\text{PO}_4$ . In water bij 310 K geldt voor deze reactie  $\Delta_r H^\circ = -20.1 \text{ kJ/mol}$  en  $\Delta_r S^\circ = -33.5 \text{ J/(K mol)}$ .

a. [40%] Laat zien dat de hydrolyse van ATP bij 310 K een spontaan proces is.

*Methode:* Bereken  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  en bepaal het teken.

*Uitwerking:*  $\Delta_r G^\circ = -20.1 \cdot 10^3 - 310 \times (-33.5) \text{ J/mol} = -9.7 \text{ kJ/mol}$

*Beschouwing:* De Gibbs energieverandering van de reactie is negatief, dus de hydrolyse kan spontaan verlopen. Het aantal significante cijfers is als van de gegevens.

b. [40%] Bereken de thermodynamische evenwichtsconstante van de reactie bij 300 K.

*Methode:*  $K = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r H^\circ / T - \Delta_r S^\circ}{R}\right\}$ .

*Uitwerking:*  $K = \exp\left\{-\frac{20.1 \cdot 10^3 / 300 - (-33.5)}{8.314}\right\} = 56.2$

*Beschouwing:* De reactie verloopt spontaan, dus het evenwicht ligt sterk aan de rechterkant van de vergelijking. Het aantal significante cijfers is in overeenstemming met de gegevens 3.

c. [20%] Bereken de temperatuur boven welke de reactie niet meer spontaan kan verlopen?

*Methode:* Bepaal de temperatuur waarbij  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 0$

*Uitwerking:*  $-20.1 \cdot 10^3 - T(-33.5) = 0$  heeft als oplossing 600K

*Beschouwing:* De temperatuur is zo hoog dat het in de praktijk niet zal voorkomen dat de reactie niet meer spontaan verloopt. Op grond van de gegevens is het aantal significante cijfers 3.

**Opgave 4** (gewicht 1 uit 10 punten)

Met een waterige eiwitoplossing bereikt men een vriespuntsverlaging van  $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; de vriesenthalpie van water bedraagt  $6007\text{ J/mol}$ .

- a. [50%] Bereken de molfractie van de opgeloste eiwit.

Methode: 
$$\Delta T = \frac{RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H^{\ominus}} x$$

Uitwerking: 
$$x = \frac{\Delta T \Delta_{fus} H^{\ominus}}{RT_{fus}^2} = \frac{0.15 \times 6007}{8.314 \times 273.15^2} = 1.5 \cdot 10^{-3}$$

Beschouwing: Twee significante cijfers worden er gegeven voor de temperatuurverlaging, dus dat bepaalt de nauwkeurigheid van het antwoord. De ordegröte is goed, het komt overeen met ongeveer  $80\text{ mM}$  opgeloste stof.

- b. [50%] We doen vervolgens een osmotische druk experiment en het blijkt dat  $25\text{ g/L}$  suiker dezelfde osmotische waarde heeft als de eiwitoplossing. Bereken hieruit de molaire massa van het onbekende suiker.

Methode: De osmotische druk van een oplossing is evenredig met  $c/M$  waarbij  $c$  de massaconcentratie is en  $M$  de molaire massa is. Verder is  $c/M = x/V_A$  met  $V_A$  het molaire volume van water. De ze breuk moet dezelfde waarde hebben voor beide oplossingen.

Uitwerking: 
$$M_x = \frac{c_x V_A}{x} = \frac{25 \times 18 \cdot 10^{-6}}{1.45 \cdot 10^{-3}}\text{ kg/mol} = 310\text{ g/mol}$$

Beschouwing: De molaire massa is goed mogelijk voor suiker. Het aantal significante cijfers wordt 2 door de beperkte nauwkeurigheid van het molair volume van water.

**Opgave 5** (gewicht 1 uit 10 punten) voor TA1

Een mengsel van 50.0 mL water en 50.0 mL olie wordt eerst opgewarmd en vervolgens rustig afgekoeld tot 40 °C. Er ontstaan twee fasen waarvan de olierijke, molfractie 0.573, fase een volume heeft van 78.3 mL.

a. [50%] Bereken de molfractie in de oliearme fase.

*Methode:* Zij  $x_o$  en  $v_o$  respectievelijk de molfractie olie en de volumefractie van de olierijke fase en  $x_w$  en  $v_w$  die van de oliearme fase dan volgen uit behoud van volume en van olie de volgende vergelijkingen

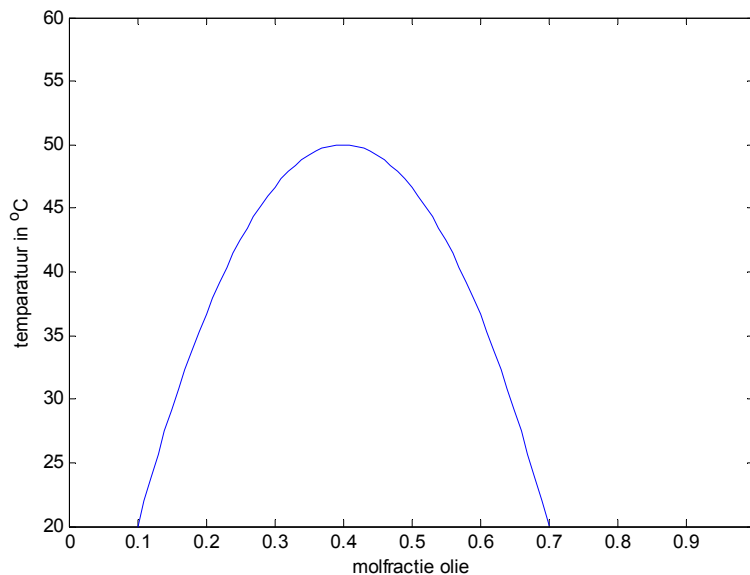
$$\begin{cases} v_o + v_w = 1 \\ x_o v_o + x_w v_w = 0.5 \end{cases}$$

waaruit  $x_w$  is op te lossen.

*Uitwerking:* 
$$x_w = \frac{0.5 - x_o v_o}{1 - v_o} = \frac{0.5 - 0.783 \times 0.573}{1 - 0.783} = 0.237$$

*Beschouwing:* Drie significante cijfers voor het antwoord op basis van de gegevens. De orde grootte is goed, het moet veel minder dan 0.5 zijn..

b. [50%] Na verder afkoelen tot 20 °C heeft de olierijke fase van 66.7 mL een molfractie olie van 0.700 en de oliearme fractie 0.100. Maak een schets van het fasediagram en schat de kritische temperatuur waarboven er geen fasescheiding optreedt.



De kritische temperatuur vinden we als de top van de parabolische fase lijn, ongeveer 50 °C.

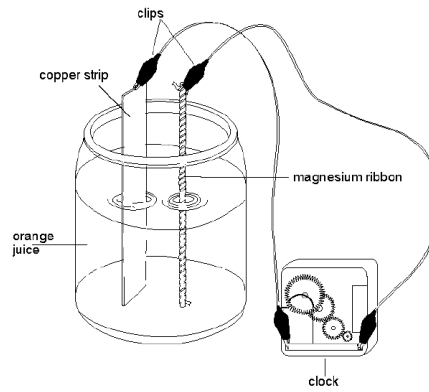
*In Matlab:*

```
x = 0.1:0.01:0.7;
```

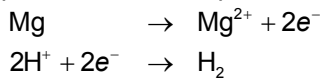
```
t = -1000/3*(x-0.4).^2+50;
```

```
plot(x,t);axis([0 1 20 60]);xlabel('molfractie olie');ylabel('temperatuur in °C');
```

**Opgave 5** (gewicht 1 uit 10 punten) voor MST/LST



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.*