

# Tentamen Chemische Thermodynamica

## Maandag 27 juni 2011

**Opgave 2** (gewicht 2.5 uit 10 punten)

	$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
NaBH <sub>4</sub> (s)	-188.6	-123.9	101.3	86.8
O <sub>2</sub> (g)	0.0	-	205.2	29.4
NaBO <sub>2</sub> (s)	-977.0	-920.7	73.5	65.9
H <sub>2</sub> O (l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3

De Natriumboorhydride brandstofcel oxideert natriumboraat tot natriumbooroxide. De totaalreactie is  $\text{NaBH}_4(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaBO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . De brandstofcel wordt bedreven bij 70.0 °C en standaarddruk; zie boven voor thermodynamische gegevens.

- a. [30%] Verifieer door de reactie-entropie langs twee wegen te bepalen, dat bovenstaande tabel met thermodynamische gegevens intern consistent is.

We kiezen de reactie-entropie voor de genoemde reactie bij standaardomstandigheden. Directe berekening uit de standaard-entropiewaarden geeft

$$\Delta_r S^\circ = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 101.3 \\ 205.2 \\ 73.5 \\ 70.0 \end{pmatrix} \text{ J/(K mol)} = -298.2 \text{ J/(K mol)}$$

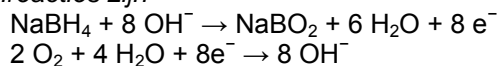
Berekening met behulp van de Gibbs-Helmholtz-relatie geeft

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T^\circ} = \frac{\begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot \left\{ \begin{pmatrix} -188.6 \\ 0.0 \\ -977.0 \\ -285.8 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -123.9 \\ 0.0 \\ -920.7 \\ -237.1 \end{pmatrix} \right\} 10^3}{298.15} \text{ J/(K mol)} = -298.7 \text{ J/(K mol)}$$

Deze getallen zijn binnen de nauwkeurigheid van de tabel gelijk en daarmee concluderen we dat de tabel intern consistent is.

- b. [10%] Bij de kathode wordt met water en zuurstof  $\text{OH}^-$  gemaakt dat vervolgens bij de anode gebruikt wordt om de natriumboorhydride te oxideren. Geef de deelreacties die aan de elektroden optreden en bepaal de stoichiometrische coëfficiënt van de elektronen.

De deelreacties zijn



en daaruit volgt dat de stoichiometrische coëfficiënt van de elektronen gelijk is aan 8.

- c. [60%] Bereken de open spanning en het maximale rendement van de brandstofcel.

Methode: De open spanning wordt gegeven door

$$E = \frac{\Delta_r G}{\nu_e F}$$

met  $\Delta_r G$  de Gibbs reactie-energie bij temperatuur  $T$  berekend als

$$\Delta_r G(T) = \nu_e \cdot (\Delta_r G^\circ - (T - T^\circ) S^\circ)$$

Het maximale rendement wordt berekend met

$$\eta_{\max} = \min \left( \left| \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \right|, 1 \right)$$

met  $\Delta_r G$  de Gibbs reactie-energie bij temperatuur  $T$  berekend als boven en  $\Delta_r H$  de reactie-enthalpie bij temperatuur  $T$  berekend als

$$\Delta_r H(T) = \nu_e \cdot (\Delta_r H^\circ + (T - T^\circ) C_p)$$

*Uitwerking:*

$$E = \frac{|\Delta_r G|}{\nu_e F} = \frac{\left( \begin{matrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left\{ \begin{matrix} -123.9 \\ 0.0 \\ -920.7 \\ -237.1 \end{matrix} \right\} 10^3 - (70.0 - 25.0) \left( \begin{matrix} 101.3 \\ 205.2 \\ 73.5 \\ 70.0 \end{matrix} \right)}{4 \times 96485} \text{ V} = 1.629 \text{ V}$$

$$\eta_{\max} = \frac{|\Delta_r G|}{|\Delta_r H|} = \min \left( \frac{\left( \begin{matrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left\{ \begin{matrix} -123.9 \\ 0.0 \\ -920.7 \\ -237.1 \end{matrix} \right\} 10^3 - (70.0 - 25.0) \left( \begin{matrix} 101.3 \\ 205.2 \\ 73.5 \\ 70.0 \end{matrix} \right)}{\left( \begin{matrix} -1 \\ -2 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left\{ \begin{matrix} -188.6 \\ 0.0 \\ -977.0 \\ -285.8 \end{matrix} \right\} 10^3 + (70 - 25.0) \left( \begin{matrix} 86.8 \\ 29.4 \\ 65.9 \\ 75.3 \end{matrix} \right)} \right), 1 = 0.93$$

*Beschouwing:* De open spanning is relatief hoog voor brandstofcellen, ter vergelijking voor de waterstof brandstofcel vindt men 1.2 V. Het maximale rendement is 93%, relatief laag voor brandstofcellen.  
 Het aantal significante cijfers is in overeenstemming met de gegevens 3 à 4 op grond van de nauwkeurigheid van de gegevens.

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

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/(K mol))	$c_p$ (J/(K mol))
$N_2O_4$ (l)	-19.5	98.5	119.2	142.7
$N_2O_4$ (v)	9.2	97.8	304.3	79.2
$NO_2$ (g)	33.2	51.3	240.1	37.2

Distikstoftetraoxide ( $N_2O_4$ ) is het dimeer van stikstofdioxide ( $NO_2$ ). Het is een kleurloze, giftige vloeistof met een laag kookpunt, bij kamertemperatuur is het een kleurloos gas. Normaliter komt het gas in evenwicht voor met het rood/bruine stikstofdioxide. Distikstoftetraoxide wordt met hydrazine gebruikt als zelfontbrandend mengsel.

a. [40%] Bereken het normale kookpunt ( $^\circ C$ ) van distikstoftetraoxide.

*Methode: het normale kookpunt is de temperatuur waarbij de Gibbs vormingsenergie van vloeistof en damp aan elkaar zijn bij standaard druk (1 atm). We berekenen dus de temperatuur T waarvoor geldt*

$$\Delta_f G^\circ(v) - S^\circ(v)(T - T^\circ) = \Delta_f G^\circ(l) - S^\circ(l)(T - T^\circ)$$

*Uitwerking: de gevraagde temperatuur is*

$$\frac{\Delta_f G^\circ(v) - \Delta_f G^\circ(l)}{S^\circ(v) - S^\circ(l)} + 25.0 \text{ }^\circ C = \frac{[97.8 - 98.5] \cdot 10^3}{304.3 - 119.2} + 25.0 \text{ }^\circ C = 21.2 \text{ }^\circ C$$

*Beschouwing: de nauwkeurigheid van de tabel staat een nauwkeurigheid van drie significante cijfers toe, de orde grootte is in overeenstemming met het gegeven dat bij kamertemperatuur  $N_2O_4$  een gas is.*

b. [40%] Bereken de molfractie  $N_2O_4$  in een mengsel van distikstoftetraoxide en stikstofdioxide in een vat van 1.00 L bij  $100 \text{ }^\circ C$ .

*Methode: De evenwichtsconstante van het evenwicht  $2 NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$  is te berekenen uit de thermodynamische gegevens met*

$$K = \exp \left[ -\frac{1}{RT} \left\{ \nu \cdot (\Delta_f G^\circ - S^\circ(T - T^\circ)) \right\} \right]$$

*waarmee vervolgens de gevraagde molfractie x is te berekenen uit de evenwichtsvergelijking*

$$K = \frac{x}{(1-x)^2}$$

*Uitwerking: De evenwichtsconstante wordt berekend als*

$$K = \exp \left[ -\frac{1}{8.314 \times 373.15} \left\{ \left( \begin{matrix} 1 \\ -2 \end{matrix} \right) \cdot \left( \begin{matrix} 97.8 \\ 51.3 \end{matrix} \right) \cdot 10^3 - \left( \begin{matrix} 304.3 \\ 175.9 \end{matrix} \right) (100 - 25) \right\} \right] = 0.07$$

*“netjes” verder gerekend als*

$$x = \frac{2K + 1 \pm \sqrt{4K + 1}}{2K} = 0.059 \text{ of } 16.9, \text{ waar } 0.059 \text{ het enige fysisch relevante antwoord is.}$$

*of meteen vaststellen dat de gevraagde fractie 6%*

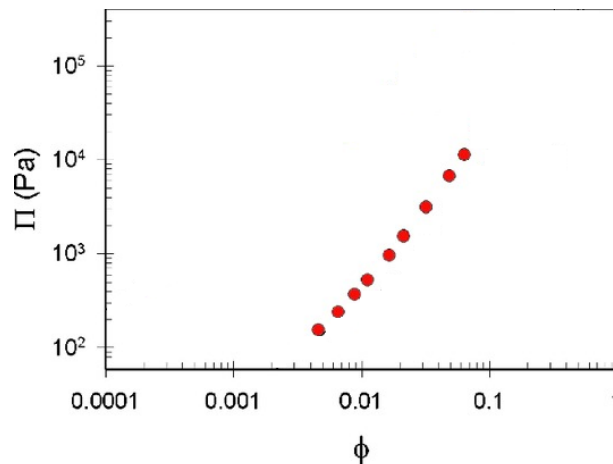
*Beschouwing: gezien de nauwkeurigheid is niet meer dan een decimaal voor het percentage te geven, de orde grootte lijkt correct gezien*

c. [20%] We wensen de hierboven berekende fractie  $N_2O_4$  te verhogen. Welke druk is daarvoor nodig in het vat van 1.00 L?

- ~~Omgevingsdruk.~~
- Hogere dan omgevingsdruk.
- ~~Lagere dan omgevingsdruk.~~
- ~~Dat is niet mogelijk.~~

*Bij hogere druk schuift het evenwicht naar de kant waar minder moleculen aanwezig zijn bij gegeven aantal atomen, hier dus naar rechts.*

**Opgave 4** (gewicht 2 uit 10 punten)



Bovenstaande figuur geeft de osmotische druk weer van een oplossing bestaande uit polyisobutyleen, massadichtheid  $\rho_p = 0.92$  g/ml, in benzeen, moleculaire massa 78.11 g/mol en massadichtheid  $\rho_s = 0.8765$  g/ml, als functie van de volumefractie  $\phi$  zoals gemeten bij een temperatuur  $T = 323$  K.

- a. [60%] Bereken de moleculaire massa van het polymeer uit de waarde van 500 Pa bij de volumefractie van 1%. De wetenschappelijke publicatie (Rheol Acta (2010) 49:425–442) met daarin de data van bovenstaand figuur vermeldt een moleculaire massa van 90000 g/mol. Vergelijk deze waarde met het door u gevonden antwoord en beschouw eventuele verschillen.

*Methode: De osmotische druk geeft de molfractie  $x_p$  van het polymeer in de oplossing als*

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{x_p}{V_s} = \frac{n_p}{(n_s + n_p)V_s} \approx \frac{n_p}{n_s V_s}$$

*met  $V_s$  het molair volume van het oplosmiddel. De volumefractie polymeer is gegeven als*

$$\phi = \frac{n_p V_p}{n_s V_s + n_p V_p} \approx \frac{n_p V_p}{n_s V_s}$$

*en met de massadichtheid van het polymeer is de molaire massa dan te bepalen als*

$$M_p = \frac{\rho_p \phi RT}{\Pi}$$

*Uitwerking: Invullen van de gegevens geeft*

$$M_p = \frac{0.92 \cdot 10^3 \times 0.01 \times 8.314 \times 323}{500} \text{ kg/mol} = 49 \text{ kg/mol}$$

*Beschouwing: gezien de nauwkeurigheid van de gegevens zijn 1 decimaal gerechtvaardigd. De orde grootte komt overeen met de gegeven waarde van 90 kg/mol.*

*Uit de grafiek blijkt duidelijk dat het polymeer bij deze volumefractie al te geconcentreerd is. Bij een volumefractie van 6% is de osmotische druk niet de verwachte 3000 Pa maar al 10000 Pa.*

- b. [40%] Met welke fractie daalt of stijgt de dampdruk van een oplossing bestaande uit polyisobutyleen in benzeen ( $\phi = 0.001$ ) ten opzichte van de dampdruk van zuiver benzeen? Indien het bij vraag a niet gelukt is de moleculaire massa van het polymeer te berekenen, neem dan  $MW = 90000$  g/mol.

*Methode: de Wet van Raoult geeft aan dat de dampdruk van het oplosmiddel daalt met de molfractie opgeloste stof. Deze is*

$$x_p \approx \frac{n_p}{n_s} = \frac{\phi V_s}{V_p} = \frac{\phi \rho_p M_s}{\rho_s M_p}$$

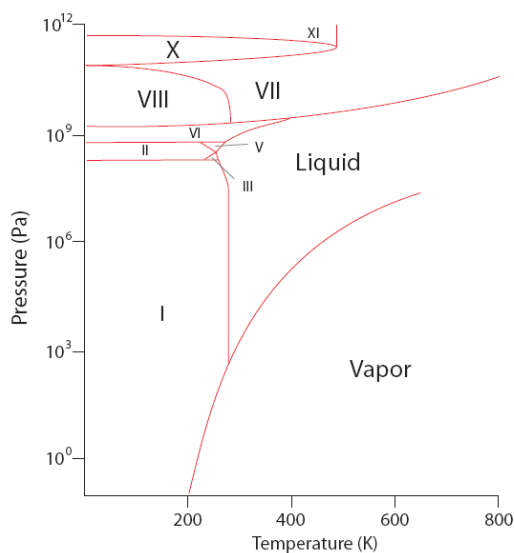
*Uitwerking:*  $x_p \approx \frac{0.001 \times 0.92 \times 78.11}{0.8765 \times 90000} \approx 0.9 \cdot 10^{-6}$

*Beschouwing: gezien de gegevens is slechts de nauwkeurigheid slechts een significant cijfer, de orde grootte is wat mag worden verwacht voor een polymeer van ongeveer 100 kg/mol bij een volumefractie van 0.1%.*

**Opgave 5: 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.

**Alternatieve opgave 5** (telt alleen mee als u geen essay inlevert)



Tripelpunten		
	$p$ (MPa)	$T$ (°C)
I, II, III	212.9	-34.7
Liquid, I, III	207.5	-22.0
Liquid, Vapor, I	0.0006	0.010

Fase	Dichtheid (g/cm <sup>3</sup> )
I	0.92
III	1.14

Beschouw in het bovenstaande fase-diagram van water de fase-lijn tussen de fasen I en III.

- a. [60%] Maak een schets van het relevante stukje fase-diagram en geef daarin de betreffende fase-lijn en de twee aangrenzende tripelpunten goed aan. Bereken de entropieverandering die bij de fase-overgang van I naar III hoort. Welke benadering maakt u?

*Method:* we gebruiken de Clapeyron relatie waaruit

$$\Delta_r S = \frac{dp}{dT} \Delta_r V$$

waarbij we de molaire volumeverandering berekenen uit

$$\Delta_r V = \frac{M}{\rho_{III}} - \frac{M}{\rho_I}$$

en waarbij we de helling van de fase-lijn in het  $pT$ -diagram berekenen met behulp van de aangrenzende tripelpunten.

*Uitwerking:* De helling van de fase-lijn wordt berekend als

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{p_{I,II,III} - p_{L,I,III}}{T_{I,II,III} - T_{L,I,III}} = \frac{212.9 - 207.5}{-34.7 - (-22.0)} \text{ MPa/K} = -0.43 \text{ MPa/K}$$

en de molaire volumeverandering wordt berekend als

$$\Delta_r V = \frac{18}{1.14} - \frac{18}{0.92} \text{ cm}^3/\text{mol} = -3.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

waarmee

$$\Delta_r S = \frac{dp}{dT} \Delta_r V = -0.43 \cdot 10^6 \times -3.78 \cdot 10^{-6} \text{ J/(K mol)} = 1.6 \text{ J/(K mol)}$$

*Beschouwing:* de entropieverandering is bijzonder klein, hoewel de nauwkeurigheid net aan 2 significante cijfers zal zijn.

- b. [40%] Bereken de enthalpieverandering die bij de fase-overgang van I naar III hoort.

*Methode: we gebruiken de Gibbs-Helmholtz-relatie om de enthalpieverandering te berekenen bij een gemiddelde temperatuur langs de faselijn*

*Uitwerking: we berekenen  $\Delta_r H = 1.6 \times \left( 273.15 - \frac{34.7 + 22}{2} \right) \text{ J/mol} = 390 \text{ J/mol}$*

*Beschouwing: De orde grootte is in overeenstemming met de betreffende entropieverandering, 2 significante cijfers op grond van de berekeningen.*