

# TENTAMEN CTD voor MST

(4051CHTHEY)

**17 april 2014**

**14:00–17:00 uur**

**CT-IZ 3.98**

Docenten: B. Dam, L. de Smet, W. Smith, A. Brinkman

Naam: .....

Studentnummer Leiden: .....

Studentnummer Delft: .....

- Dit tentamen bestaat uit vijf vragen.
- Maak elke opgave op een apart blad.
- De puntenverdeling is per onderdeel aangegeven.
- Er zijn in totaal 100 punten te behalen.
- Voor het behalen van dit tentamen is een minimum van 55.5 punten vereist.
- Het cijfer wordt als volgt berekend:  $\text{cijfer} = (\text{totaal behaalde punten})/10$ .
- Het cijfer van dit tentamen is gelijk aan de eindbeoordeling; opgebouwde punten van het werkcollege en de tussentoets tellen niet mee.

- Dit is een gesloten boek-tentamen.
- Beantwoord de vragen zoveel mogelijk met de methode/uitwerking/beschouwing-structuur.
- Studiemateriaal mag niet worden geraadpleegd, behalve het bijgevoegde formuleblad.
- Een simpele of *scientific calculator* is toegestaan; een grafische (programmeerbare) rekenmachine is *niet* toegestaan.
- Vermeld op ieder blad uw naam en nummer de pagina's.
- Geef duidelijk het nummer en onderdeel van elke vraag aan.
- Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!
- Lever dit blad en de antwoordenvellen in en leg deze op de daarvoor bestemde stapels.

# Opgave 1: Meerkeuzevragen

Maximaal 20 punten, voor elke fout worden 2 punten in rekening gebracht.

Maak een lijst met antwoorden op de volgende 20 vragen.

## Vraag 1:

Bij een reversibele adiabatische expansie van een ideaal gas

- A. is  $q$  ongelijk nul.
- B. is  $w$  ongelijk nul.
- C. neemt de temperatuur toe
- D. is  $\Delta H=0$

## Vraag 2:

In een verdunde oplossing is

- A. de molaire Gibbs energie van de opgeloste stof lager dan die van het zuivere oplosmiddel.
- B. de molaire Gibbs energie van de opgeloste stof hoger dan die van het zuivere oplosmiddel.
- C. de molaire Gibbs energie van het oplosmiddel lager dan die van het zuivere oplosmiddel.
- D. de molaire Gibbs energie van het oplosmiddel hoger dan die van het zuivere oplosmiddel.

## Vraag 3:

Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor

- A. ideale gassen.
- B. gassen bij de Boyle-temperatuur.
- C. verdunde oplossingen.
- D. ideale oplossingen.

## Vraag 4:

Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie

- A. constant.
- B. minimaal.
- C. maximaal.
- D. een toenemende functie.

## Vraag 5:

De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan

- A.  $\exp \{-\Delta G^\circ/R\}$ .
- B.  $\exp \{-\Delta G/(RT)\}$ .
- C.  $\exp \{-\Delta G_R^\circ/(RT)\}$ .
- D.  $\exp \{-\Delta G_R/T\}$ .

**Vraag 6:**

**Uit de temperatuurafhankelijkheid van de chemische evenwichtsconstante herleidt men**

- A. de vormings-enthalpie.
- B. de verdampings-enthalpie.
- C. de standaard-enthalpie.
- D. de reactie-enthalpie.

**Vraag 7:**

**De reactie Gibbs energie voor de vorming van CO<sub>2</sub> uit diamant is**

- A. kleiner dan de Gibbs vormingsenergie van CO<sub>2</sub>.
- B. groter dan de Gibbs vormingsenergie van CO<sub>2</sub>.
- C. gelijk aan de reactie Gibbs energie voor de vorming van CO<sub>2</sub> uit grafiet.
- D. gelijk aan de verbrandingswarmte van diamant.

**Vraag 8:**

**De Van der Waals-toestandsvergelijking beschrijft**

- A. het twee-fase gebied waarin gassen en vloeistoffen co-existeren.
- B. de afwijking van het ideale gedrag van gassen bij temperaturen  $>2T_c$ .
- C. de afwijking van het ideale gedrag van gassen bij temperaturen  $<2T_c$ .
- D. de afwijking van het ideale gedrag van gassen bij temperaturen  $<T_c$ .

**Vraag 9:**

**Een batterij die een hoog vermogen levert, dient**

- A. electrodes te hebben met een hoge specifieke energie (in mAh/kg).
- B. een electrolyet te bevatten waarin een hoge diffusiesnelheid mogelijk is.
- C. electrodes te hebben met een hoge energiedichtheid (in mAh/ltr).
- D. electrodes te hebben met een klein verschil in reductie-potentiaal.

**Vraag 10:**

**De fugaciteit van een gas wordt bij lage druk gelijk aan**

- A. 1.
- B. 0.
- C. de partiële druk van het gas.
- D. de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.

**Vraag 11:**

**De wet van Raoult geeft voor een vloeistof-dampevenwicht**

- A. de dampspanning van een gas.
- B. de partiële druk van een component in de dampfase in termen van zijn dampspanning.
- C. de verhouding tussen de molfractie in de dampfase en in de vloeistoffase.
- D. de partiële druk van een component in de dampfase in termen van zijn dampspanning en de molfractie in de vloeistoffase.

**Vraag 12:**

**De wet van Henry geeft voor een vloeistof-dampevenwicht**

- A. de dampspanning van een gas.
- B. de partiële druk van een component in de dampfase in termen van zijn dampspanning.
- C. de verhouding tussen de molfractie in de dampfase en in de vloeistoffase.
- D. de partiële druk van een component in de dampfase als functie van de molfractie in de vloeistoffase.

**Vraag 13:**

**In een niet-ideaal mengsel is**

- A. de totale mengentropie nul.
- B. de totale mengenthalpie nul.
- C. de totale Gibbs mengenergie gelijk aan die van een ideaal mengsel.
- D. de totale mengenthalpie ongelijk aan nul.

**Vraag 14:**

**In een ideaal verdund mengsel**

- A. wordt de dampspanning van de opgeloste stof niet bepaald door de moleculaire interactie van de opgeloste stof met het oplosmiddel.
- B. wordt de dampspanning van de opgeloste stof bepaald door de moleculaire interactie van de opgeloste stof met het oplosmiddel.
- C. wordt de dampspanning van het oplosmiddel bepaald door de moleculaire interactie van het oplosmiddel met de opgeloste stof.
- D. gedragen beide componenten zich net zo als in een ideaal mengsel.

**Vraag 15:**

**Warmte kan nooit volledig in arbeid worden omgezet omdat dan de**

- A. entropie toeneemt.
- B. entropie afneemt.
- C. Gibbs energie toeneemt.
- D. Gibbs energie afneemt.

**Vraag 16:**

**Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie**

- A. constant.
- B. minimaal.
- C. maximaal.
- D. een toenemende functie.

**Vraag 17:**

Als de vloeistoffase zich niet kan vormen, kan ook een vaste fase 'koken'. Als we een onzuiverheid in de vaste fase oplossen dan zal het kookpunt (aangenomen dat de onzuiverheid niet mee verdampt)

- A. hoger worden.
- B. lager worden.
- C. niet veranderen, want de thermodynamische potentiaal van de vaste stof is niet afhankelijk van de daarin opgeloste stof.
- D. niet veranderen, want de moleculaire interacties in de gasfase zijn niet veranderd.

**Vraag 18:**

Voor de expansie van een ideaal gas bij constante tegendruk geldt dat

- A. de entropie van het gas constant blijft.
- B. de interne energie van het gas constant blijft.
- C. de enthalpie van het gas constant blijft.
- D. er geen warmte aan het gas wordt toe- of afgevoerd.

**Vraag 19:**

Voor een niet-ideaal gas is de drukafhankelijkheid van de enthalpie bij constante temperatuur

- A. altijd groter dan nul.
- B. altijd kleiner dan nul.
- C. altijd gelijk aan nul.
- D. gelijk, groter, of kleiner dan nul.

**Vraag 20:**

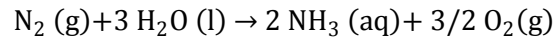
Voor een ideaal gas is de drukafhankelijkheid van de enthalpie bij constante temperatuur

- A. altijd groter dan nul.
- B. altijd kleiner dan nul.
- C. altijd gelijk aan nul.
- D. gelijk, groter, of kleiner dan nul.

## Opgave 2: Nitrogen Fixing

Puntenverdeling: totaal 15 punten, voor de subvragen 4/3/4/4 respectievelijk.

Bacteria are capable of fixing nitrogen, that is: they convert nitrogen into molecules such as  $\text{NH}_3$ . The hypothetical biological reaction for fixing nitrogen in the form of ammonia dissolved in water is:



Unless stated otherwise, assume standard conditions. The following thermodynamic quantities are given:

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ at 500 K (kJ/mol)
$\text{NH}_3(\text{aq})$	-80.3		-10.5
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.9	-16.5	-12.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-241.8	-237.1	-160
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-285.8	-228.6	-150

a) Calculate the standard enthalpy change for this biosynthetic fixation of nitrogen at standard temperature.

b) 2a) We use Hess's law and add two reactions leading to the same total reaction:



The sum of these reactions leads to:  $564.8 \text{ kJ/mol} [\text{N}_2]$

c) Is this reaction endotherm or exotherm?

Positive enthalpy change hence endothermic reaction.

d) What is the implication of the fact that the formation enthalpy of ammonia dissolved in water is so much higher as compared to the pure ammonia gas. Explain your answer (use less than 50 words)!

This implies that ammonia molecules form a strong bond with water. This is probably due to a strong H-O interaction.

e) Calculate the equilibrium constant at of the same reaction, assuming it to take place in the absence of any bacteria, and purely in the gas phase at 500 K.



$$\Delta G_R^\circ = 2(-12.5) - 3(-150) = 425 \text{ kJ/mol}$$

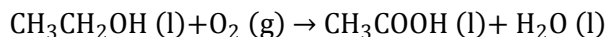
$$\ln K = -[425000 / (8.3145 \times 500)] = -102.4 \Rightarrow K = 3.37 \cdot 10^{-45}$$

Er vormt zich in evenwicht dus maar heel weinig  $\text{NH}_3$

## Opgave 3: Using Alcohol for Energy

Puntenverdeling: totaal 20 punten, voor de subvragen 5/5/10 respectievelijk.

The worst nightmare for a wine maker is the acetobacter: a bacterium that converts ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) into acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) in the presence of excess oxygen, according to the following reaction:



Unless stated otherwise, assume standard conditions. The following thermodynamic quantities and molar masses are given:

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_f^\circ$ (J/mol · K)	$C_{p,m}$ (J/mol · K)	$MW$ (g/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}$	-277.6	-174.8	160.7	112.3	46.7
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	0	0	205.2	29.4	31.999
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	-484.3	-389.9	159.8	124.3	60.05
$\text{H}_2\text{O (l)}$	-285.8	-237.1	70.0	75.3	18.015

a) Show quantitatively whether this reaction is exothermic or endothermic.

3a) Use the standard enthalpies of formation to calculate  $\Delta H_f^\circ$  for this reaction:

$$\Delta H_R^\circ = -(-277.6) - 0 + (-484.3) + (-285.8) = -492.5 \text{ kJ/mol} < 0$$

thus this is an **exothermic** reaction.

b) Show quantitatively whether this reaction is spontaneous or not.

3b) Use the standard Gibbs free energies of formation to calculate  $\Delta G_f^\circ$  for this reaction:

$$\Delta G_R^\circ = -(-174.8) - 0 + (-389.9) + (-237.1) = -452.2 \text{ kJ/mol} < 0$$

thus this is a **spontaneous** reaction.

Accidentally, the wine polluted with the acetobacter is left in the sun. Assume that the above reaction is carried out at 35 °C.

c) Calculate the entropy change of the reaction at 35 °C when 2 moles of alcohol are oxidized according to the reaction given above. Assume  $C_{p,m}$  to be constant over the temperature range of 25 °C to 35 °C.

3c) For this question 3 entropies must be calculated (maar je mag ook de matrix notatie gebruiken):

$$\Delta S_R(35\text{ }^\circ\text{C}) = -\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Further is needed:

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ and } C_P = \frac{dq_P}{T} \text{ and } C_P = n \times C_{P,m} \text{ which gives } \Delta S = nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Also note that  $n$  is 2 ( $\Rightarrow$  answers in J/K).

$\Delta S_1$  is the change in entropy as the reactants change temperature from 25  $^\circ\text{C}$  to 35  $^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = 2 \cdot 112.3 \cdot \ln \frac{298.15 + 10}{298.15} + 2 \cdot 29.4 \cdot \ln \frac{298.15 + 10}{298.15} \\ &= 9.34936 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$\Delta S_2$  is the change in entropy at the ref. temperature:

$$\Delta S_2 = \Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_i = -2 \cdot 160.7 - 2 \cdot 205.2 + 2 \cdot 159.8 + 2 \cdot 70.0 = -272.2 \text{ J/K}$$

and  $\Delta S_3$  is the change in entropy as the products change temperature from 25  $^\circ\text{C}$  to 35  $^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = 2 \cdot 124.3 \cdot \ln \frac{298.15 + 10}{298.15} + 2 \cdot 75.3 \cdot \ln \frac{298.15 + 10}{298.15} \\ &= 13.1696 \text{ J/K} \end{aligned}$$

The overall entropy change is the sum of the three individual entropy values:

$$\begin{aligned} \Delta S_R(35\text{ }^\circ\text{C}) &= -\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -9.34936 - 272.2 + 13.1696 = -250.68 \\ &= -2.68 \cdot 10^2 \text{ J/K} \end{aligned}$$



## Opgave 4: Hexane

**Puntenverdeling: totaal 30 punten, voor de subvragen 5/6/5/5/3/3/3 respectievelijk.**

The table below lists some properties of hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Questions *a* and *b* deal with pure hexane. In questions *c* en *d* a solid substance is dissolved in hexane and in question *e* pure hexane is mixed with pure heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>).

Assume for questions *4a* to *4e* that the vapour phase obeys the ideal gas law and that the molar volume of the liquid is negligible compared to the molar volume of gas. The following information is given:

Molecular weight ( <i>MW</i> )	86.18 g/mol
Boiling point at 1 atm	68.73 °C
Vapor pressure at 25.0 °C	22.80 kPa
Density ( $\rho_{\text{hexane}}$ )	654.80 kg/m <sup>3</sup>
$\Delta G_f^\circ$ (hexane(l))	-4.0 kJ/mol
$\Delta G_f^\circ$ (hexane(g))	-0.30 kJ/mol

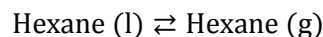
- a) Calculate the molar enthalpy of vaporization ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) of hexane at the boiling temperature.

4a) Clausius Clapeyron ( $P_1 = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T_1 = 68.73 + 273.15 \text{ K}$  &  $P_2 = 22800 \text{ Pa}$ ,  $T_2 = 25.00 + 273.15 \text{ K}$ )

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \times R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{\ln\left(\frac{22800}{101325}\right) \times 8.3145}{\left(\frac{1}{25.00 + 273.15} - \frac{1}{68.73 + 273.15}\right)} = 28.91 \text{ kJ/mol [4 sign.]}$$

- b) Show that the vapour pressure of hexane at 25 °C as calculated via the thermodynamic equilibrium constant ( $K_p$ ) of the following equilibrium:



is very close to 22.80 kPa, which is the value reported in the table.

The dissolution of 2.67 g of a solid substance in 100.11 g of hexane raises the boiling point by 0.500 °C. Note that the solid substance does not dissociate on dissolution.

- c) Calculate the molar weight of the solid substance. In case you did not manage to solve question 4a, use  $\Delta H_{\text{vap}} = 40.0 \text{ kJ/mol}$ .

4c)

$$x_{\text{solute}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \times \Delta T}{RT_{\text{vap}}^2} = \frac{28907.44 \times 0.500}{8.3145 \times (273.15 + 68.73)^2} = 0.014873 \dots$$

$$x_{\text{solute}} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{hexane}}} = \frac{\frac{m_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}}}}{\frac{m_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}}} + \frac{m_{\text{hexane}}}{M_{\text{hexane}}}}$$

$$\frac{m_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}}} = \frac{x_{\text{solute}} \times m_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}}} + \frac{x_{\text{solute}} \times m_{\text{hexane}}}{M_{\text{hexane}}}$$

$$\frac{m_{\text{solute}} - (x_{\text{solute}} \times m_{\text{solute}})}{M_{\text{solute}}} = \frac{x_{\text{solute}} \times m_{\text{hexane}}}{M_{\text{hexane}}}$$

$$M_{\text{solute}} = \frac{(m_{\text{solute}} - (x_{\text{solute}} \times m_{\text{solute}})) \times M_{\text{hexane}}}{x_{\text{solute}} \times m_{\text{hexane}}}$$

$$M_{\text{solute}} = \frac{(2.67 - (0.014873 \times 2.67)) \times 86.18}{0.014873 \times 100.11} = 152.23 \text{ g/mol} = 152 \text{ g/mol [3 sign.]}$$

NB 109 g/mol is found for  $\Delta H_{\text{vap}} = 40.0 \text{ kJ/mol}$ .

- d) Calculate the ratio of the vapour pressure above the solution described in question c to that of the pure solvent at 298.15 K. In case you did not manage to solve question 4c, use  $MW_{\text{solute}} = 200 \text{ g/mol}$ .

4d) Raoult:

$$\frac{P_{\text{hexane}}}{P_{\text{hexane}}^*} = x_{\text{hexane}} = (1 - x_{\text{solute}}) = (1 - 0.014873..) = 0.985 \text{ (3. sign)}$$

In case 200 g/mol is used for  $MW_{\text{solute}}$  then this values becomes: 0.989

Next, 132 ml of pure hexane is mixed with 147 ml of pure heptane ( $MW_{\text{heptane}} = 100.21 \text{ g/mol}$ ;  $\rho_{\text{hexane}} = 679.50 \text{ kg/m}^3$ ).

- e) Calculate the enthalpy of mixing.
- f) Calculate the Gibbs energy of mixing.
- g) Calculate the entropy of mixing.

4e) Ideal mixing so  $\Delta H_{\text{mixing}} = 0$  (answer 1)

$$n_i = \frac{V_i \times \rho_i}{MW_i}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j} = \frac{\frac{V_i \times \rho_i}{MW_i}}{\frac{V_i \times \rho_i}{MW_i} + \frac{V_j \times \rho_j}{MW_j}}$$

$$\Delta G_{\text{mixing}} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta G_{\text{mixing}} = (n_6 + n_7) \times RT \times (x_6 \ln x_6 + x_7 \ln x_7)$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{mixing}} = -3.44 \times 10^3 \text{ J (3 sign.; answer 2)}$$

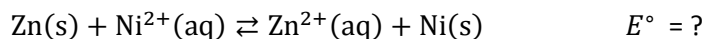
$$\Delta S_{\text{mixing}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i = -\frac{\Delta G_{\text{mixing}}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{mixing}} = 11.5 \text{ J/K (3 sign.; answer 3)}$$

## Opgave 5: Electrochemistry

Puntenverdeling: totaal 20 punten, voor de subvragen 4/4/4/4/4 respectievelijk.

Consider the following reaction between Zn(s) and Ni(aq):



- a) Calculate  $\Delta G^\circ$  at 25 °C for the overall reaction.

We moeten kijken hoe we

$$G^\circ = -nFE^\circ = -(2)(96485)(0.34 + 0.76) = -212 \text{ kJ/mol} = -2.1 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

- b) Calculate the equilibrium constant,  $K$ , for the overall reaction.

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln(K)$$

$$\ln K = \frac{nF}{RT} E^\circ = \frac{2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1})(1.10 \text{ V})}{(8.3145)(298.15)} = 85.63$$

$$K = 1.5 \times 10^{37}$$

Suppose the Gibbs free energy of a different electrochemical cell is given as:

$$\Delta G^\circ = (429.2 + 37.2 \times 10^{-5}T + 11.1 \times 10^{-6}T^2 + 14.3 \times 10^{-7}T^3)$$

- c) If the overall reaction converts 3 moles of electrons, calculate the standard cell potential,  $E^\circ$ , at 17 °C.

$$-3FE^\circ = \Delta G^\circ = (429.2 + 37.2 \times 10^{-5}T + 11.1 \times 10^{-6}T^2 + 14.3 \times 10^{-7}T^3)$$

- d) Calculate the reaction entropy,  $\Delta S_R^\circ$  for this cell at 17 °C.

De afgeleide van de  $dG/dT = -S$  bij constante druk. Neem aan dat dit het geval is, dan

$\Delta S_R = 37.2 \times 10^{-5} + 2 \times 22.2 \times 10^{-6} T + 3 \times 14.3 \times 10^{-7} T^2$ , invullen met  $T = 290 \text{ K}$

e) Calculate the reaction enthalpy,  $\Delta H_R^\circ$ , for this cell at  $17^\circ \text{ C}$ .

Gebruik hiervoor Gibbs-Helmholtz relatie:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

