

Toets 2 CTD voor MST

(4051CHTHEY)

1 april 2015

14:00–17:00 uur

Docenten: B. Dam, L. de Smet

Naam:

Studentnummer Leiden:

Aantal ingeleverde pags:

- Dit tentamen bestaat uit 7 vragen.
- Maak elke twee opgaves op een apart blad (1en2, 3en4, 5en6, 7).
- De getallen worden aangegeven met de engelse notatie (punt ipv komma)
- De puntenverdeling is per onderdeel aangegeven.
- Er zijn in totaal 100 punten te behalen. Het cijfer voor deze toets is het aantal punten gedeeld door 10
- Dit cijfer bepaalt voor 65% het eindcijfer. De overige elementen zijn het werkcollege (15%) en de tussentoets (20%).
- Geef waar mogelijk het antwoord in de vorm methode,

- Dit is een gesloten boek-tentamen.
- 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.

Vraag 1 (6+3pt):

Gegeven de volgende thermodynamische waarden voor methanol:

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{liq}) = -239.2 \text{ kJ/mol}, S_{\text{m}}^{\circ}(\text{liq}) = 126.8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{gas}) = -201.0 \text{ kJ/mol}, S_{\text{m}}^{\circ}(\text{gas}) = 239.9 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

- Bereken het kookpunt van methanol in °C bij 1.0 bar.
- Geef aan welke benaderingen je hierbij hebt gemaakt, en waarom die zijn toegestaan.

Vraag 2 (4+4+4+6 pt):

Gegeven is de reactie $2 \text{ NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ NO}_2(\text{g})$

met $\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = -73 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -114 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = -387 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

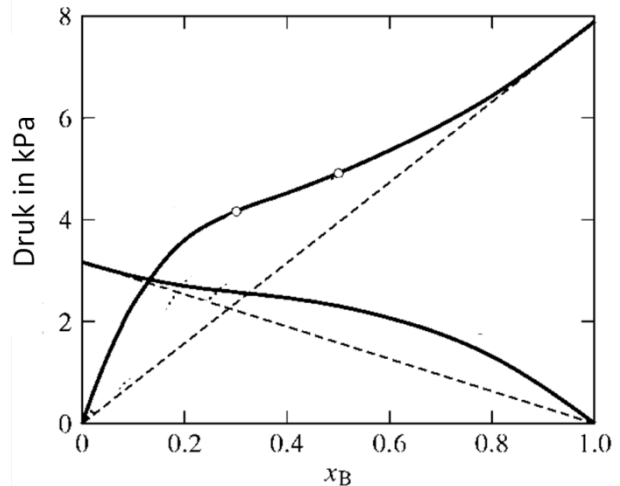
- Bereken de dissociatiegraad van NO_2 bij standaard druk en temperatuur (je mag een benadering toepassen).
- Bereken de dissociatiegraad van NO_2 standaard druk en 400 K (weer mag je een benadering toepassen). Verklaar het verschil met antwoord a).
- Wat gebeurt er met de dissociatiegraad als de druk wordt verhoogd?

Stel we mengen de volgende gassen: 10 mol NO, 5.0 mol H_2 en 10 mol H_2O . Er stelt zich een evenwicht in waarin nog 5.2 mol NO is overgebleven.

- Bereken de evenwichtsconstante K_c , aangenomen dat de volgende evenwichtsreactie heeft plaatsgevonden: $2 \text{ NO}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

Vraag 3: Mengsels I (4+4+4+6)

Een mengsel bestaande uit een component met een hoge dampdruk (B) en een component met een lage dampdruk (A) gedraagt zich als in het diagram dat hiernaast gegeven is.

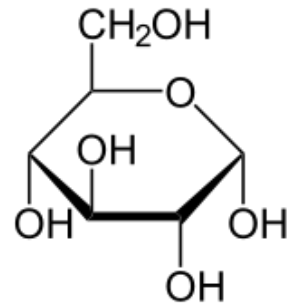


- Hoe zou je het mengsel rond $x_B = 0$ en $x_B = 1$ omschrijven?
- Bepaal de evenwichtsdruk van component A in de zuivere toestand.
- Bepaal de Henry constante van component A.
- De chemisch potentiaal van component A in het vloeistofmengsel wordt voor een bepaald concentratiebereik uitgedrukt als: $\mu_A = \mu_A^H + RT \ln(a_A)$.

Beschrijf aan de hand van de figuur waar a_A van x_A afwijkt.

Vraag 4: Ideale oplossingen (5+5)

- Met hoeveel Kelvin verandert het kookpunt als 36.0 g druivensuiker (structuur is hiernaast gegeven) wordt toegevoegd aan 1.00 liter water, ten opzichte van het kookpunt van zuivere water? Water heeft een verdampingswarmte van 40.6 kJ/mol, een kookpunt van 373.15 K, een dichtheid van 0.998 g/cm³ en een molmassa van 18.02 g. Neem hierbij aan dat een ideale oplossing ontstaat.



- Beschouw nu ideale 4 zoutoplossingen die elk gemaakt zijn door x gram van de volgende zouten op te lossen:

- KCl ($M_W = 74.55$ g/mol)
- MgCl₂ ($M_W = 95.21$ g/mol)
- RbCl ($M_W = 120.92$ g/mol)
- K₃PO₄ ($M_W = 212.27$ g/mol)

Rangschik deze oplossingen naar de grootte van de kookpuntsverandering (van groot naar klein). Motiveer je antwoord.

Vraag 5: Duikersziekte (5+5+5)

Duikersziekte (ook wel Caissonziekte of decompressieziekte) is een ziektebeeld dat zich kan voordoen bij mensen die, na onder verhoogde luchtdruk te hebben gewerkt, weer in een omgeving met een lagere druk terugkomen. In feite is het een probleem van de in het bloed opgenomen stikstof. Om dit effect te begrijpen, moeten we uitrekenen hoe de oplosbaarheid van stikstof in water verandert als functie van de druk.

Gegeven: N_2 , $M_w = 28.01$ g/mol en een Henry-constante van 9.04×10^4 atm bij $25^\circ C$. Lucht bevat 78% N_2 . De dichtheid van water is 1000 kg/m³. Molmassa van water is 18 g/mol. De valversnelling (g) is 9.81 m/s².

- Bereken de fractie van N_2 in water bij 1 atm (zeeniveau bij $25^\circ C$).
- Bereken de fractie van N_2 op 20 meter diepte bij $25^\circ C$?
- Als je aanneemt dat dezelfde oplosbaarheden ook in het menselijk bloed van duikers gelden: Hoeveel mL N_2 gas (Standaard Temperatuur en Druk) komt vrij als je van 20m diep naar het zeeoppervlak zwemt, gegeven dat een mens ongeveer 5.0 liter bloed heeft? Als je het antwoord op a en of b niet hebt, neem dan aan dat het verschil in fractie gelijk is aan $\Delta x = 2 \times 10^{-5}$

Vraag 6: Galvanische cel (5+3+4+3+3)

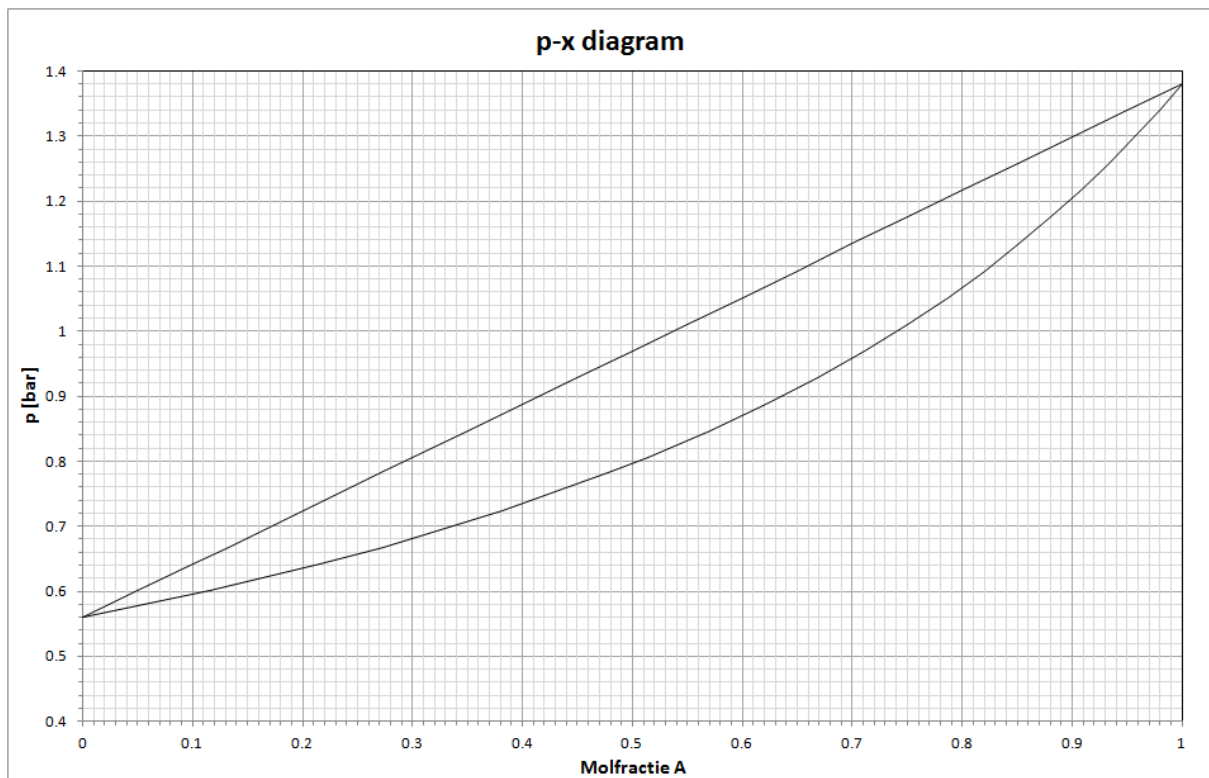
Een galvanische cel heeft een zilver electrode in contact met 1.0 M $AgNO_3$ en een koperen electrode in contact met 1.0 M $Cu(NO_3)_2$. De E°_{red} potentialen voor halfreacties waarin Ag^+ en Cu^{2+} volledig gereduceerd worden zijn respectievelijk $+0.80$ V en $+0.34$ V. De Faraday constante is 96500 C/mol.

- Geef de twee halfreacties en de totaalreactie.
- Bereken E° bij $25^\circ C$.
- Bereken ΔG° bij $25^\circ C$.
- Bereken K bij $25^\circ C$.
- Bereken E als de concentraties van de oplossingen gelijk zijn aan 0.050 M $AgNO_3$ en 1.0 M $Cu(NO_3)_2$.

Vraag 7: Mengsels II (4+4+4)

Gegeven is een mengsel van 10 mol bestaande uit twee vloeistoffen A en B, die zich volgens onderstaande diagram gedragen.

- Als de fractie A in de vloeistoffase 0.4 is, bereken dan de fractie B in de dampfase op het moment dat de druk zo laag is dat de eerste damp zich vormt. Motiveer het antwoord.
- Als de druk van dit mengsel verder verlaagd wordt tot 0.74 bar, wat is dan de fractie B in de damp fase (leg uit waarom deze waarde anders is dan in a).
- Bepaal hoeveel mol B er op dat moment in de vloeistoffase zit.



Model uitwerking

Vraag 1

a) METHODE: $\ln K = -\Delta G^0/RT$ en $K=P/P_0[(1-x)^2/x.x^2]$.

UITWERKING: $\ln K = -\Delta G^0/RT = 73\text{kJ}/(8.3*298) = 29.5$ Dus $K = e^{29.5} = 6*10^{12} = P/P_0[(1-x)^2/x.x^2]$. Als we alleen de derde macht term meenemen vinden we $x = 4.1 \times 10^{-5}$.

BESCHOUWING: 2 significante cijfers & dimensieloos; evenwicht ligt naar rechts.

b) METHODE: ΔG bij 400 via $\Delta G - S\Delta T$ en $K=P/P_0[(1-x)^2/x.x^2]$.

UITWERKING: $\Delta G - S\Delta T = -73\text{kJ/mol} - (-387*102) = -33526 \text{ J/mol}$.

$\ln K = -\Delta G^0(400)/RT = (33526)/(8.3*400) = 10.1$ dus $K = e^{10.1} = 24343$.

$K = P/P_0[(1-x)^2/x.x^2]$. Als we alleen de derde macht term meenemen vinden we $x = 0.035 = 3.5 \times 10^{-2}$. Veel groter dus.

BESCHOUWING: 2 significante cijfers & dimensieloos + doordat de entropie bij 400K belangrijker wordt, neemt de Gibbs energie winst af en verschuift het evenwicht naar links.

c) Le Chatelier: dan verschuift het evenwicht naar rechts.

d) METHODE + UITWERKING:

	NO	H2	N2	H2O
c_{init}	10	5	0	10
Δc	-2x	-2x	x	2x
Δc	-4.8	-4.8	2.4	4.8
c_{eq}	5.2	0.2	2.4	14.8

$$K_c = [\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2 = 486 = 4.9 \times 10^2$$

BESCHOUWING: 2 significante cijfers. Eenheid: het volume is niet gegeven, dus komen we hier niet verder dan $(\text{mol/volume eenheid})^{-1}$. Overigens, thermodynamisch gezien heeft K_c geen eenheid, wat gerealiseerd kan worden door te rekenen met (dimensiloze) activiteiten.

Vraag 2

a) METHODE:



$$T_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / \Delta S_{\text{vap}} \text{ (T in K!)}, \text{ waarbij } \Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{products}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}$$

$$(\text{reactants}) \text{ en } \Delta S_{\text{vap}} = S_{\text{m}}^{\circ} (\text{products}) - S_{\text{m}}^{\circ} (\text{reactants})$$

UITWERKING:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 38.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 113.1 \text{ J/(molK)} = 0.1131 \text{ kJ/(molK)}$$

$$T_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / \Delta S_{\text{vap}} = 337.8 \text{ K} = 64.60 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

BESCHOUWING:

*4 significante cijfers op basis van de thermodynamische gegevens.

*Orde grootte: het kookpunt van methanol is ca. 65 °C, maar wellicht weet niet iedereen dat. Het mag wel als bekend worden verondersteld dat methanol een vloeistof is bij kamertemperatuur en wellicht ook dat het kookpunt lager is dan het kookpunt van water (eventueel ethanol ~ 78 °C).

b) T -afh ΔH_{vap} en T -afh ΔS_{vap} .

Vraag 3

a) Ideaal verdund, want bij deze waarden kunnen de drukken als een lineaire functie van x beschreven worden.

b) METHODE: De druk bij $x_{\text{B}} = 0$ aflezen \Rightarrow UITWERKING: $P \sim 3.5 \text{ kPa}$.

BESCHOUWING: significantie: één meer dan getallen bij de as.

c) METHODE: Extrapolatie van $x_{\text{B}} = 1$ naar $x_{\text{B}} = 0 \Rightarrow$ UITWERKING: $P \sim 7.0 \text{ kPa}$.

BESCHOUWING: significantie: één meer dan getallen bij de as.

d) a_{H} geeft de afwijking weer van de rechte die beschreven wordt door de Henry vergelijking.

Vraag 4a

METHODE:

$$\Delta T_{\text{B}} = (R \times (T_{\text{vap}})^2 \times x_{\text{solute}}) / \Delta H_{\text{vap}}, \text{ waarbij } x_{\text{solute}} \text{ de molfractie van glucose is:}$$

$$0.162 \dots \text{ m}^3 = 1.6 \times 10^2 \text{ ml N}_2.$$

De molmassa van glucose kan bepaald worden aan de hand van de gegeven structuur (de massa van de atomen C, H en O is resp. 12, 1 en 16; dit wordt als bekend verondersteld). Het

aantal mol water kan in een liter kan gevonden worden via de dichtheid en het molgewicht van water. Alle andere benodigde informatie is gegeven.

UITWERKING:

$$\text{Druivensuiker} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = (6 \times 12) + (12 \times 1) + (6 \times 16) = 180 \text{ g/mol}$$

$$36.0 \text{ gram is dus } 36.0/180 = 0.2 \text{ mol}$$

$$\text{Het aantal mol water in 1 liter is } \rho_{\text{H}_2\text{O}}/MW_{\text{H}_2\text{O}} = 998/18.02 = 55.38... \text{ mol}$$

$$x_{\text{solute}} = n_{\text{solute}} / (n_{\text{solute}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.2 / (0.2 + 55.38...) = 0.0036...$$

$$\Delta T_B = (R \times (T_{\text{vap}})^2 \times x_{\text{solute}}) / \Delta H_{\text{vap}} = (8.314 \times (373.15)^2 \times 0.0036...) / (40.6 \times 10^3) = 0.1025...$$

$$\Delta T_B = 0.103 \text{ K}$$

BESCHOUWING:

Alle gegeven getallen hebben minimaal 3 significante cijfers. Het eindantwoord heeft dus 3 significante cijfers. De orde grootte is volgens verwachting; enkele tientallen grammen per liter geeft minder dan 1 K verschil (zie behandelde voorbeelden in het werkcollege en voorbeelden in het boek).

Tot slot: de molmassa was niet gegeven en kan bepaald worden aan de hand van de gegeven structuur. Er is hier gerekend met de massa's 12, 1, en 16 voor C, H en O. Strikt genomen heeft dit invloed op het aantal significante cijfers. Dit is hier echter niet meegenomen, omdat de afgeronde massa's maar weinig afwijken van de reëel atoommassa's. Ofwel: de molmassa van glucose zal niet heel veel groter zijn dan 180 g/mol (namelijk 180.16 g/mol).

Vraag 4b

METHODE:

Hoewel x niet bekend is, volstaat hier het gegeven dat de hoeveelheid x gelijk is voor alle 4 de oplossingen. Via de molmassa's en het aantal ionen dat bij oplossen ontstaat kan de trend van groot naar klein (semi-kwantitatief) berekend worden.

UITWERKING:

$$\text{Algemeen: } m_i = \text{aantal ionen} \times (x/M_w) / 0.998 \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{KCl}} = 2 \times (x/74.55) / 0.998 \text{ mol/kg} = \sim 0.027x \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = 3 \times (x/95.21) / 0.998 \text{ mol/kg} = \sim 0.032x \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{RbCl}} = 2 \times (x/120.92) / 0.998 \text{ mol/kg} = \sim 0.017x \text{ mol/kg}$$

$$m_{\text{K}_3\text{PO}_4} = 4 \times (x/212.27) / 0.998 \text{ mol/kg} = \sim 0.019x \text{ mol/kg}$$

Antwoord: $\text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{K}_3\text{PO}_4 > \text{RbCl}$ want ΔT_B schaalt lineair met m_i

BESCHOUWING:

Niet van toepassing.

Vraag 5a

METHODE:

Wet van Henry: $P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \times k_H$

$P_{\text{N}_2} = 78\% \text{ van } 1 \text{ atm} = 0.78 \text{ atm}$. k_H is gegeven, dus x_{N_2} kan berekend worden met P_{N_2} / k_H

UITWERKING:

$$x_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2} / k_H = 0.78 / 90400 = 8.6 \times 10^{-6}$$

BESCHOUWING:

Twee significante cijfers op basis van het gegeven percentage N_2 in lucht (strikt genomen één significant cijfer vanwege de gegeven druk van 1 atm). Dimensieloos.

Orde grootte is wellicht lastiger te beschouwen, maar de wet van Henry geeft een lineaire relatie aan. Zowel P als k_H zijn in atm, dus het is een kwestie van deze getallen op elkaar delen. Gezien de orde grootte van k_H levert dit een fractie op van $\sim 10^{-5}$ a 10^{-6} .

Vraag 5b

METHODE:

Een 'kolom' van 20 m water vergroot de druk met ρgh . In andere woorden: de totale druk op 20 meter diepte is $P_0 + \rho gh$. Verder analoog aan vraag 5a.

UITWERKING:

Druk zeeniveau op 20 meter diepte: $1 \text{ atm} + \rho gh = 1 + (9.81 \times 1000 \times 20 / 101325) = 1 + 1.94 = 2.93634 \dots \text{ atm}$

$P_{\text{N}_2} = 0.78 \times 2.93634 \dots \text{ atm} = 2.2903 \dots \text{ atm}$ (let op de factor 0.78!)

$$x_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2} / k_H = 2.2903 \dots / 90400 = 2.53 \times 10^{-5}$$

BESCHOUWING:

In lijn met de vorige vraag + de opmerking dat de molfractie nu groter is geworden (t.o.v. 1 atm) door de druktoename.

Vraag 5c

METHODE:

Via de ideale gaswet ($PV = nRT$, let op: dit is een aanname) kan het volume berekend worden, mits het aantal mol n bekend is. P , R en T zijn bekend. n kan berekend worden via de molfractie van onderdelen 5a en 5b.

UITWERKING:

$$x_{N_2} = n_{N_2} / (n_{N_2} + n_{H_2O}) = (n_{N_2}) / (n_{N_2} / (\rho_{H_2O} / MW_{H_2O}))$$

Herschrijven tot:

$$n_{N_2} = x_{N_2} \times (\rho_{H_2O} / MW_{H_2O} / (1 - x_{N_2}))$$

Dit kan voor beide molfracties berekend worden en dan kun je Δn invullen in de ideale gaswet:

$$\Delta n = 0.0018... - 0.00048... = 0.01325.. \text{ mol. Dit is per liter, uit 5 liter komt dan } 5.0 \times 0.01325.. = 0.06625... \text{ mol gas vrij}$$

$$V = \Delta n RT / P = (0.06625... \times 8.314 \times 298.15) / (101325) = 0.162... \text{ m}^3 = 1.6 \times 10^2 \text{ ml N}_2.$$

Als alternatief kun je direct werken met $\Delta x = 2.5.. \times 10^{-5} - 8.6.. \times 10^{-6} = 1.67 \times 10^{-5}$ (of de gegeven Δx waarde in het geval onderdeel b en/of c niet gelukt zijn). Immers: $\Delta x = \Delta x_b - \Delta x_a = n_b / (n_b + n_{H_2O}) - n_a / (n_a + n_{H_2O}) \approx \Delta n / n_{H_2O}$, want $n_{H_2O} \gg n_a$ en n_b

Ofwel: $V = \Delta n RT / P$ met $\Delta n = \Delta x \times n_{H_2O}$

$$\text{Voor } \Delta x = 1.67 \times 10^{-5} \text{ levert dit op: } V = 1.67 \times 10^{-5} \times (5 \times 1000/18) \times 8.314 \times 298.15) / (101325) = 0.1135... \text{ m}^3 = 1.1 \times 10^2 \text{ ml N}_2.$$

$$\text{Voor } \Delta x = 2 \times 10^{-5} \text{ levert dit op: } V = (2 \times 10^{-5} \times (5 \times 1000/18) \times 8.314 \times 298.15) / (101325) = 0.1359... \text{ m}^3 = 1.4 \times 10^2 \text{ ml N}_2.$$

Tot slot, rekenen met het molair volume V_m bij standaard condities wordt ook goed gerekend ($\sim 24.5 \text{ dm}^3/\text{mol}$).

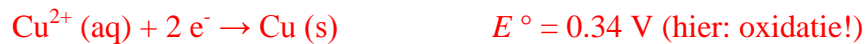
BESCHOUWING:

Aantal significante cijfers is 2, zie vorige vragen.

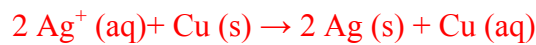
Orde grootte: lastig om hier een gevoel bij te hebben, maar meer dan liters gas per liter bloed zal het niet zijn; 110-140 ml per 5 liter bloed is een aannemelijke hoeveelheid.

Vraag 6

a) Halfreacties:



Totaalreactie:



METHODE:

b) Via de halfreacties kan de totale (redox) reactie worden vastgesteld.

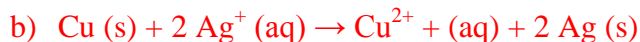
$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$$

c) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ waarbij n volgt uit de totaalreactie. F is een constante en E° is het antwoord van vraag a.

$$d) E^\circ = (0.0592 / n) \log K$$

e) $E = E^\circ - (0.0592 / n)(\log Q) \Rightarrow Q = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2$ (de stoichiometrie coëfficiënten uit de totaalreactie komen hier terug als exponent).

UITWERKING:



$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.80 \text{ V} - 0.34 \text{ V} = 0.46 \text{ V}$$

$$c) n = 2; \Delta G^\circ = -(2 \text{ mol e}^-)(96500 \text{ J/(mol V)})(0.46 \text{ V})(1 \text{ kJ/1000J}) = -89 \text{ kJ}$$

$$d) n = 2; K = 3.5 \times 10^{15}$$

$$e) E = 0.46 \text{ V} - (0.0592 / 2)(\log (1.0/0.0502)) = 0.38 \text{ V}$$

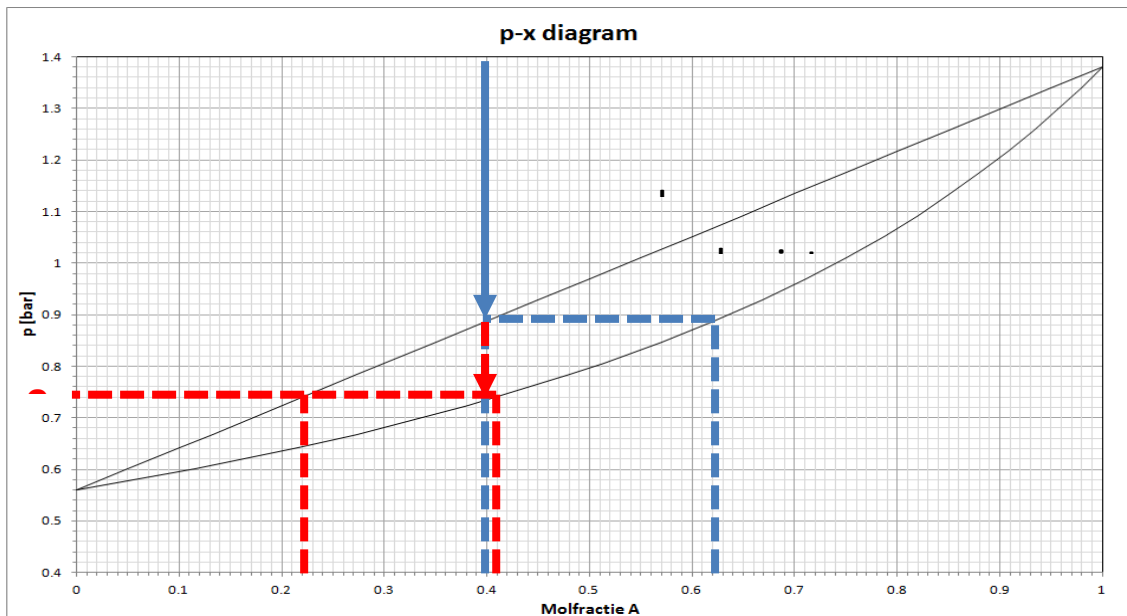
BESCHOUWING:

Aantal significante cijfers is 2 op basis van de gegevens waarden.

Orde grootte: de absolute E waarden van dit soort systemen vaak tussen 0 en enkele V (zie voorbeelden boek en werkcolleges). ΔG° en K is wellicht lastiger te beoordelen, maar voor ΔG kan in elk geval ook gezegd worden dat dit qua orde grootte overeenkomt met de

uitkomsten van voorbeelden waar eerder mee gewerkt is en voor K (geen eenheid!) worden vaak hele grote of juist hele kleine waarden gevonden, vanwege de logaritmische functie.

Vraag 7



- Het snijpunt van de bovenste lijn en $x_A=0.4$ bepalen, dan lijn naar rechts het snijpunt met de kromme lijn bepalen: $y_A=0.62$. Dit betekent dat $y_b=0.38$. (Alternatief: uitrekenen met Raoult en compositie van damp terugrekenen in fracties). De damp is verrijkt met A omdat dat de hoogste dampspanning heeft.
- Bij 0.74 is bijna alles verdampt en dus zijn de fracties bijna gelijk aan die in de vloeistoffase $y_A=0.41$, $y_b=0.59$. Dat is anders dan in a) omdat nu de vloeistof sterk in A is verarmd.
- Hefboomregel $n_{\text{liquid}}/n_{\text{vapor}}=(y_A-z_A)/(z_A-x_A)=(0.41-0.40)/(0.4-0.22)=0.055$
 - verder geldt $n_{\text{liquid}} + n_{\text{vapor}}=10$ mol
 - dus $10/n_{\text{vapor}} = 1.055$
 - $10/n_{\text{liquid}} = 1+(1000/55)=1055/55$
 - $n_{\text{liquid}}=0.52$ mol
 - $x_B=0.78$
 - $n_{\text{liquid}B}=0.78 \times 0.526=0.41$ mol B