

TOETS CTD voor 1^{ste} jaars MST

17 april 2015, 14.00-17.00 uur

Docenten: L. de Smet, B. Dam

Naam:.....

Studentnummer Leiden:

- Dit tentamen bestaat uit 1 multiple-choice vraag en 5 open vragen.
- Vul het antwoord op de multiple-choice vraag hieronder in.
- **Lever de overige vragen gescheiden in op de volgende wijze!**
 - **Blad 1: vraag 2 en 3**
 - **Blad 2: vraag 4 en 5**
 - **Blad 3: vraag 6**
- 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.
- Geef waar mogelijk het antwoord in de vorm methode, uitwerking en beschouwing.
- 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!

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	A	C	D	D	C	A	A	D	C

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	B	C	A	C	D	D	C	B	B

VRAAG 1: (20 punten, elk fout of ontbrekend antwoord 1 punt aftrek):
MULTIPLE CHOICE: GEEF DE GOEDE ANTWOORDEN AAN OP HET VOORBLAD!

Vraag 1: Gassen gedragen zich nooit als een ideaal gas in de limiet van een

- A. groot molair volume.
- B. **klein molair volume.**
- C. lage druk.
- D. hoge temperatuur.

Vraag 2: De drukafhankelijkheid van de interne energie van een ideaal gas is

- A. **0.**
- B. afhankelijk van het molaire volume.
- C. afhankelijk van de temperatuur.
- D. Geen van genoemde opties A,B,C is correct.

Vraag 3: Als ik een ideaal gas bij constante druk reversibel comprimeer tot de helft van het originele volume dan geldt:

- A. $q = 0, \Delta U \neq 0, \Delta S = \text{neg.}$
- B. $q = 0, \Delta U = 0, \Delta S = \text{pos.}$
- C. **$q \neq 0, \Delta U \neq 0, \Delta S = \text{neg.}$**
- D. $q \neq 0, \Delta U \neq 0, \Delta S = \text{pos.}$

Vraag 4: Als ik van een ideaal gas de reversibele expansie bij constante temperatuur vergelijk met de irreversibele expansie bij constante temperatuur dan geldt voor het systeem gas:

- A. $q_{\text{rev}} < q_{\text{irrev}}$
- B. $U_{\text{rev}} < U_{\text{irrev}}$
- C. $w_{\text{rev}} > w_{\text{irrev}}$
- D. **$|w_{\text{rev}}| > |w_{\text{irrev}}|$**

Vraag 5: Als ik de reversibele isotherme expansie van een ideaal gas vergelijk met die van een niet-ideaal gas, dan is in beide gevallen

- A. $\Delta U = 0.$
- B. $\Delta H = 0.$
- C. $\Delta S = 0.$
- D. **$w \neq 0.$**

Vraag 6: Bij een adiabatische compressie is

- A. $\Delta U = 0.$
- B. $\Delta S = 0.$
- C. **$q = 0.$**
- D. $w = 0.$

Vraag 7: De eerste hoofdwet geeft aan

- A. dat de totale energie van een geïsoleerd systeem behouden is.
- B. hoeveel warmte er bij een exotherme chemische reactie vrijkomt.
- C. dat de entropie van een systeem constant is.
- D. welke richting een reactie opgaat.

Vraag 8: Beneden de Boyle temperatuur

- A. winnen de attractieve krachten het van de repulsieve krachten.
- B. kan er een evenwicht tussen vloeistof en damp ontstaan.
- C. treedt er condensatie op.
- D. is de fugaciteit nul.

Vraag 9: De kringintegraal van

- A. $q_{\text{rev}} = 0$.
- B. $q = 0$.
- C. $q/T = 0$.
- D. $q_{\text{rev}}/T = 0$.

Vraag 10: Als we 1 mol van een ideaal gas bij 300 K en 1 bar druk isotherm en reversibel laten uitzetten totdat de druk is gehalveerd, dan geldt:

- A. $\Delta S = -5.76 \text{ J/K}$.
- B. $\Delta S = 0$.
- C. $\Delta S = 5.76 \text{ J/K}$.
- D. $\Delta S = 5.76 \text{ kJ/K}$.

Vraag 11: Met een cyclisch proces kan warmte in arbeid worden omgezet indien de

- A. totale entropie van de temperatuurbaden toeneemt.
- B. totale entropie van de temperatuurbaden afneemt.
- C. twee temperatuurbaden dezelfde temperatuur hebben
- D. totale interne energie van de temperatuurbaden toeneemt

Vraag 12: Gegeven een huis dat verwarmd wordt met een warmtepomp die zijn energie betreft uit het grondwater. Als er meerdere huizen op datzelfde grondwater een warmtepomp aansluiten

- A. dan zal de efficiëntie waarmee het huis wordt verwarmd hoger worden.
- B. dan zal de efficiëntie waarmee het huis wordt verwarmd lager worden.
- C. dan zal dat niets uitmaken voor de efficiëntie waarmee het huis wordt verwarmd.
- D. Geen van de uitspraken A, B, C is waar.

Vraag 13: Voor welke van de volgende stoffen is de standaard enthalpie van vorming 0 kJ/mol?

- A. C (gas).
- B. C (grafiet).
- C. C (diamant).
- D. C (vloeistof).

Vraag 14: Bij het smeltpunt

- A. maakt de functie $H(T)$ een sprong als je de vaste fase met de vloeistoffase vergelijkt.
- B. maakt de functie $G(T)$ een sprong als je de vaste fase met de vloeistoffase vergelijkt.
- C. verandert de functie $S(T)$ alleen van helling als je de vaste fase met de vloeistoffase vergelijkt.
- D. Geen van de beweringen in A, B, en C is correct.

Vraag 15: Het Joule-Thomson effect leidt altijd tot een temperatuur

- A. verhoging bij de uitzetting van een gas.
- B. verlaging bij de uitzetting van een gas.
- C. verandering bij de uitzetting van een gas.
- D. verlaging bij de uitzetting van een ideaal gas.

Vraag 16: Ideaal verdunde mengsels

- A. laten nooit Henry gedrag zien.
- B. laten nooit Raoult gedrag zien.
- C. gedragen zich ideaal bij elke compositie.
- D. Geen van bovengenoemde opties is correct.

Vraag 17: Kookpuntsverhoging van een verontreinigde oplossing is het gevolg van een

- A. verlaging van de chemische potentiaal van de damp boven de oplossing.
- B. verhoging van de chemische potentiaal van het damp boven de oplossing.
- C. verhoging van de chemische potentiaal van de oplossing.
- D. verlaging van de chemische potentiaal van de oplossing.

Vraag 18: De fugaciteit

- A. is altijd groter dan de waargenomen druk.
- B. is altijd kleiner dan de waargenomen druk.
- C. Geen van de uitspraken in A,B, D is correct.
- D. is altijd gelijk aan de waargenomen druk.

Vraag 19: IJs wordt onder druk vloeibaar, omdat de

- A. entropie van water bij smelten toeneemt.
- B. dichtheid van water bij smelten afneemt.
- C. enthalpie van water bij smelten toeneemt.
- D. Gibbs energie van water bij smelten toeneemt.

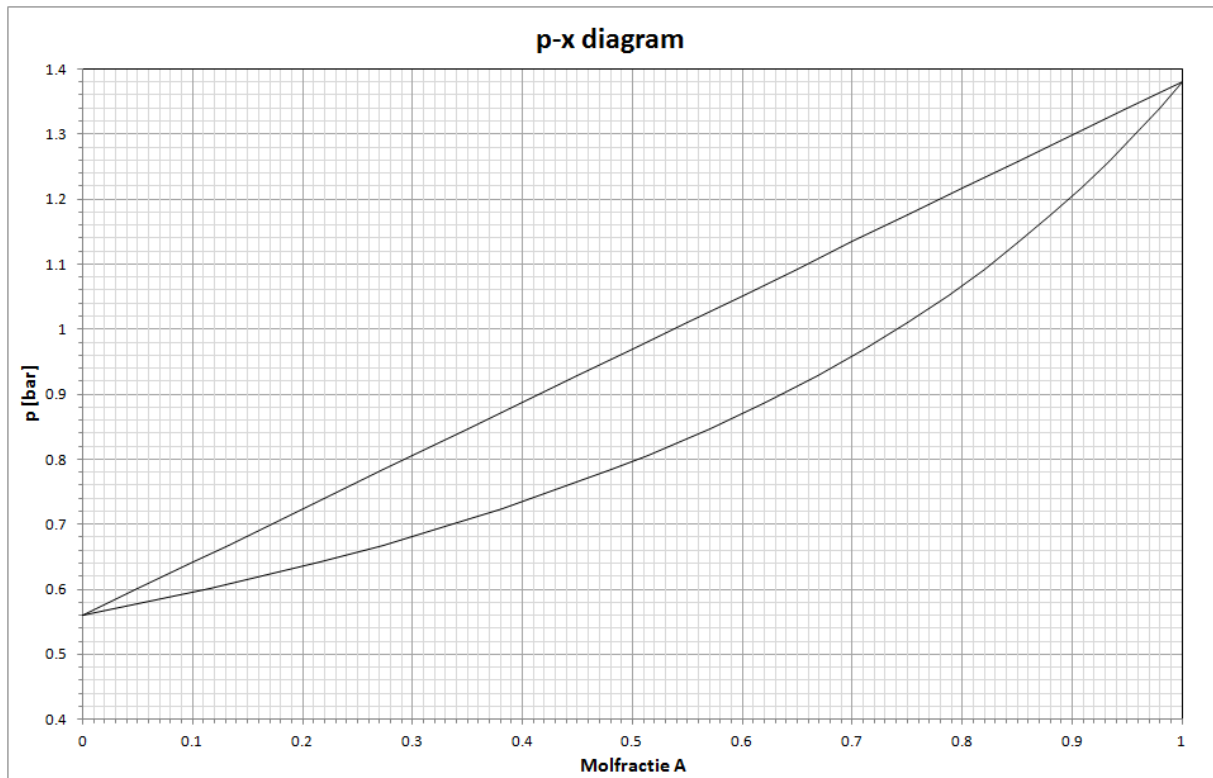
Vraag 20: De evenwichtsconstante K is

- A. niet temperatuurafhankelijk.
- B. niet drukafhankelijk.
- C. drukafhankelijk.
- D. temperatuurafhankelijk.

VRAAG 2: MENGSELS (5+2+4+2+2+5)/Blad 1

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

- a) Als de fractie A in de dampfase 0.7 is, bereken dan de fractie B in de vloeistoffase op het moment dat de druk zo hoog is dat de eerste vloeistofdruppels zich vormen. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.
- $P_{\text{tot}}=0.96\text{atm}$ afgelezen bij $x_A=0.7$ en snijpunt kromme.
 - Volgens Raoult: $P_{\text{tot}}=x_A*1.38+(1-x_A)*0.56$,
 - Daaruit volgt $x_A=0.49$, dus is de fractie B in de vloeistof $x_B=0.51$
- b) Vergelijk het antwoord in a met de waarde die je in de grafiek afleest.
- We beginnen bij lage druk en $x_A=0.7$ totdat we de kromme snijden.
 - De compositie van de vloeistof wordt gegeven door een lijn naar links te trekken en de kruising met de rechte te nemen $x_A=0.49$ dus $x_B=0.51$.
 - Dat klopt met a)
- c) Beredeneer waarom de compositie van de vloeistof afwijkt van die van de damp.
- De vloeistof is verrijkt met de component met een lage dampspanning (B) tov de compositie van de damp
- d) Lees uit de grafiek af wat bij een druk van 1 bar van dit mengsel de fractie B in de vloeistoffase is.
- Bij 1 bar is $y_A=0.74$ en $x_A=0.54$
 - $x_B=0.46$
- e) Leg uit waarom de vloeistof nu een andere compositie heeft dan bij de eerste dauwvorming.
- De damp is langzaam verarmd aan B daarom is de fractie B in de vloeistof nu weer kleiner aan het worden. Dat komt dus omdat we uitgaan van een eindig mengsel
- f) Bepaal hoeveel mol B er bij 1 bar in dit mengsel in de vloeistoffase zit. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.
- Hefboomregel: $n_V/n_L=(0.70-0.54)/(0.74-0.70)$
 - $n_V/n_L=16/4$,
 - Er is totaal 10 mol mengsel
 - Dus 2mol liquid, dus $0.46*2\text{mol B in liquid} \Rightarrow 0.92\text{ mol B}$



VRAAG 3: CAPILLAIRE OPSTIJGING (5+5+5)/Blad 1

- a) Gegeven is een bolletje kwik met een diameter van 2 micrometer. Bereken de interne druk van het bolletje in lucht, gegeven een oppervlaktespanning die getabelleerd is als: $\gamma = 425 \text{ mJ/m}^2$. Geef in je antwoord een dimensiebeschouwing. N.B: $\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}} = 2\gamma/r$
- $\text{J/m}^2 = \text{Nm/m}^2 = \text{N/m}$, druk is N/m^2 !
 - $\text{DP} = 0.85/10^{-6} = 0.85 \cdot 10^6 = 8.5 \text{ bar}$
 - Neem aan 1 bar buitendruk, dan $P_{\text{in}} = 9.5 \text{ bar}$
- b) Gegeven is een nauwe buis met een diameter van 0.01 mm die in een kwikbad wordt geplaatst. Er vormt zich een bolle meniscus. Beredeneer of hier sprake is van capillaire opstijging of capillaire depressie.
- Dit moet depressie zijn, aan de onderkant is er geen 'tegendruk'!
 - De reden dat een meniscus hol of bol is wordt door de wetting met het glas bepaald! Maar dit is slechts een indirect effect op de druk.
- c) Bereken het maximale hoogteverschil tussen het kwikbad en het capillair, op basis van de in a) gegeven een oppervlakte spanning. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.

Capillaire depressie wordt gegeven door $h = 2\gamma/\rho g r$ uitwerking:

De dichtheid van kwik is niet gegeven, dat mag worden geschat of worden open gelaten.

- $h = (2 \cdot 0.85 \text{ N/m}) / [(13600 \text{ kg/m}^3)(10 \text{ m/s}^2) \cdot 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}] = 1.7 / [0.5 \cdot 10^{-1}] = 2.5 \text{ meter}$
- $h = (2 \cdot 0.85 \text{ N/m}) / [(\rho)(10 \text{ m/s}^2) \cdot 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}] = 1.7 / [0.5 \cdot 10^{-1}] \text{ meter}$

VRAAG 4: COLLIGATIEVE EIGENSCHAPPEN (5+5)/Blad 2

Onderstaande tabel bevat data van een serie oplossingen polymeer in benzeen waarvan de osmotische druk (π in Pa) is gemeten bij een temperatuur van 25 °C. De volgende relatie is gegeven:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{MW} + Bc$$

waarbij c de concentratie is (in kg/m^3), MW de gemiddelde molaire massa van de opgeloste stof en B een constante.

c (kg/m^3)	5	10	15	20
π (Pa)	49.5	101	155	211

- a) Bereken op basis van deze gegevens de gemiddelde molaire massa van het polymeer. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.
- b) Beschouw nu een serie waterige oplossingen van de volgende chloride zouten die volledig opgelost zijn, elk met een gelijke molariteit (1.0 M):
- I. NaCl (MW = 58.44 g/mol)
 - II. MgCl₂ (MW = 95.21 g/mol)
 - III. CaCl₂ (MW = 110.98 g/mol)
 - IV. RbCl (MW = 120.92 g/mol)

Rangschik deze 4 oplossingen naar de grootte van de smeltpuntsverandering ten opzichte van zuiver water (van groot naar klein). Motiveer je antwoord.

Onderdeel a)

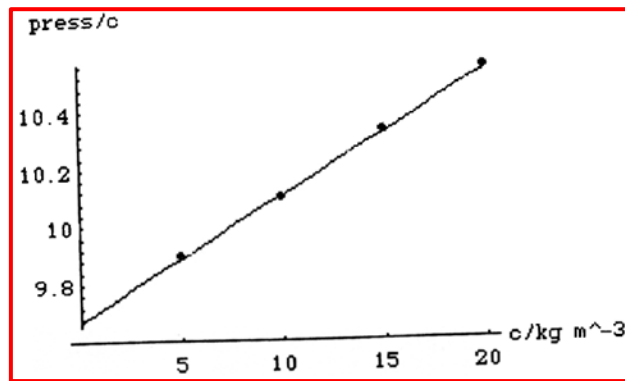
METHODE:

Door π/c te plotten en vervolgens de asafsneede af te lezen (extrapolatie naar $c \rightarrow 0$) kan MW berekend worden bij een gegeven RT :

$$MW = \frac{RT}{\pi/c}$$

UITWERKING:

c (kg/m^3)	5	10	15	20
π/c ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$)	9.9	10.1	10.3	10.6



$$MW = \frac{RT}{\pi/c} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{9.7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}} = 255 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 3 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Alternatief: kies 2 punten en dan kun je MW (en B) vinden, door 2 vergelijkingen met 2 onbekenden op te lossen. Of B berekenen voor één punt en dan invullen en een de vergelijking bij een tweede punt.

BESHOUWING:

De orde grootte past goed bij het MW van een polymeer. 1 significant cijfer vanwege een van de concentraties (2 echter ook goed gerekend).

Onderdeel b)

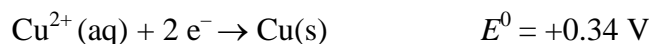
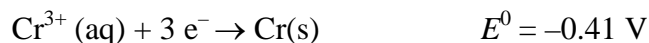
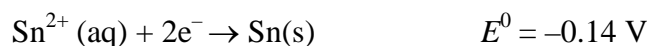
De smeltpuntsverandering schaalt met de molfractie $\Delta x = n_A / (n_A + n_B)$. De molariteit van alle oplossingen is 1.0 M. Wat bepalend is, is het aantal mol ionen (2 punten als dit benoemd wordt). De gevraagde reeks is dus: $\text{MgCl}_2 = \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} = \text{RbCl}$ (II = III > I = IV).

NB Het molgewicht is nu niet van belang, omdat de molariteiten gegeven zijn (onderstaande berekening niet noodzakelijk in antwoord, een kwalitatieve beschrijving voldoet):

- I. NaCl : $\Delta x = n_A / (n_A + n_B) = 2 / (2 + \sim 55.5)$
- II. MgCl₂: $x = n_A / (n_A + n_B) = 3 / (3 + \sim 55.5)$
- III. CaCl₂: $x = n_A / (n_A + n_B) = 3 / (3 + \sim 55.5)$
- IV. RbCl: $x = n_A / (n_A + n_B) = 2 / (2 + \sim 55.5)$

VRAAG 5: ELECTROCHEMIE (5+5+5)/Blad 2

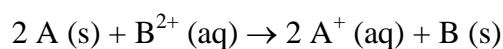
a) Gegeven zijn de volgende half-reacties:



Selecteer twee half-reacties, die leiden tot een totaalreactie die spontaan verloopt en waarvan het evenwicht het meest naar rechts ligt (in vergelijking tot de andere mogelijke combinaties binnen de gegeven reeks aan half-reacties). Geef ook de totaalreactie en motiveer je antwoord.

Kortom, je antwoord dient te bestaan uit de twee half-reacties en een totaalreactie (allemaal uitgeschreven in de juiste richting) en een motivatie voor de gekozen half-reacties.

b) Bereken de standaard cel potentiaal bij 25.0 °C voor de volgende reactie:



waarbij $\Delta H^0 = -299 \text{ kJ}$ en $\Delta S^0 = -268 \text{ J/K}$. De Faraday constante is 96500 C/mol. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.

c) Beschouw opnieuw de gegevens van onderdeel b. Met hoeveel Volt verandert de celpotentiaal als het volgende geldt: $a_{\text{B}^{2+}} = 0.50$ en $a_{\text{A}^{+}} = 0.10$? Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing en geef ook aan of de celpotentiaal afneemt of toeneemt.

Vraag 5: ELECTROCHEMIE

Onderdeel a)

Spontaan wil zeggen $\Delta G^0 < 0$ en dus $E^0 > 0$ (want $\Delta G^0 = -nFE^0$). Een evenwicht ligt het meest naar rechts als K groot is. Aangezien $\ln K \sim E^0$, zal een zo positieve mogelijke E^0 leiden tot de condities uit de vraagstelling.

Ofwel: $+0.34 + 0.41 = 0.75$ V.



Onderdeel b)

METHODE:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$E^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0) / nF \text{ met } n \text{ is } 2 \text{ (volgt uit de gegeven reactie)}$$

UITWERKING:

$$E^0 = - (299 \times 10^3 - ((273.15 + 25) \times -268)) / (2 \times 96500) = 1.14 \text{ V}$$

BESCHOUWING:

3 significante cijfers. De orde grootte past goed bij dit soort reacties. De reactie verloopt spontaan.

Onderdeel c)

METHODE:

$$\text{Nernst vergelijking: } \Delta E = E - E^0 = -RT/nF \ln Q \text{ met } Q = (a_{\text{B}^{2+}})^2 / a_{\text{B}^{2+}}$$

UITWERKING:

$$Q = [\text{A}^+]^2 / [\text{B}^{2+}] = (0.10)^2 / 0.050 = 0.01 / 0.50 = 0.02$$

$$\Delta E = -RT/nF \times \ln Q = (8.314 \times 298.15) / (2 \times 96500) \times \ln 0.02 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ V.}$$

BESCHOUWING: 2 significatie cijfers. Orde grootte is zoals verwacht, want bij kleine concentratieverschillen is ΔE ook klein. $Q < 1$, dus $\ln Q$ is negatief, ofwel $-\ln Q$ is positief. Met andere woorden de celpotentiaal neemt toe.

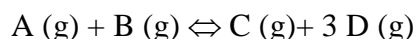
VRAAG 6: EVENWICHTEN (5+5+5+5)/Blad 3

In een gesloten vat bevinden zich twee componenten A en B (beide gasvormig), gemengd in de verhouding 1:1. Bij verhoging van de temperatuur T stijgt de druk P:

T (°C)	P (atm)
75	12.40
100	13.29
150	15.07
200	16.85
300	20.41

- a) Bepaal aan de hand van bovenstaande gegevens of het gasmengel zich over het gehele temperatuur bereik (75 °C – 200 °C) als een ideaal gas gedraagt. Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.

Vervolgens wordt zowel de druk als de temperatuur verder verhoogd. Bij een temperatuur van 850 °C en een druk van 40 atm vindt er een reactie tussen componenten A en B volgens de reactie:



Na een aantal uur blijkt dat er 10% van het totaal aantal mol uit component C te bestaan.

- b) Bepaal de evenwichtsconstante bij bovenstaande omstandigheden (850 °C & 40 atm). Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.
- c) Wat gebeurt er met deze evenwichtsconstante en het evenwicht als we bij gelijkblijvende temperatuur de druk verhogen?

Bij een verhoging van de temperatuur blijkt de evenwichtsconstante toe te nemen:

T (°C)	K
900	108
950	257
1000	569
1050	1187
1100	2350

- d) Bepaal uit deze gegevens de standaard reactie-enthalpie (ΔH_R°) en entropie (ΔS_R°), resp. (in kJ/mol) en (in J/(K mol)). Geef je antwoord in de vorm van methode, uitwerking en beschouwing.

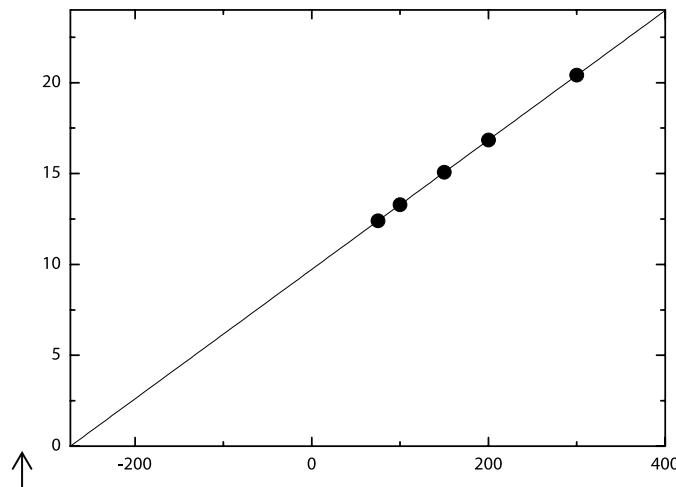
Vraag 6: EVENWICHTEN

Onderdeel a)

Het mengsel gedraagt zich ideaal als het voldoet aan de ideale gaswet:

$$P V = n R T$$

Gezien het vat gesloten is (V en n veranderen dus niet), $P \propto T$. Uit het tabel is te halen dat $dP/dT = 0.0356(1) \text{ atm/}^\circ\text{C}$ in het gehele temperatuur bereik. Extrapolatie naar $T = 0 \text{ K}$ levert dit dat $P V = 0$. Dus het gasmengsel wordt beschreven door de ideale gaswet, dus het is een ideaal gas.



a

Onderdeel b)

Methode

De evenwichtsconstante wordt gegeven door

$$K = \prod_j \left(\frac{P_j}{P^0} \right)^{v_j}$$

De partiële druk is gegeven door

$$P_j = x_j P$$

Combineren (voor de gegeven reactie) levert

$$K = \frac{\left(\frac{x_C P}{P^0} \right) \left(\frac{x_D P}{P^0} \right)^3}{\left(\frac{x_A P}{P^0} \right) \left(\frac{x_B P}{P^0} \right)} = \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 \frac{x_C x_D^3}{x_A x_B}$$

We weten dat $x_A = x_B$, dat $x_D = 3x_C$ en dat $x_C = 0.1$. Verder geldt dat $x_A + x_B + x_C + x_D = 1$. Dus $x_A = x_B = (1 - 4x_C)/2$:

$$K = \left(\frac{P}{P^\ominus}\right)^2 \frac{x_C(3x_C)^3}{\frac{(1-4 \times x_C)}{2} \times \frac{(1-4 \times x_C)}{2}}$$

Uitwerking

Invullen van $P = 40 \text{ atm.}$ & $x_C = 0.1$:

$$K = 40^2 \times \frac{0.1 \times (3 \times 0.1)^3}{\frac{(1-4 \times 0.1)}{2} \times \frac{(1-4 \times 0.1)}{2}} = 1600 \times \frac{0.1 \times (0.3)^3}{0.3 \times 0.3} = 1600 \times 0.03 = 48$$

Beschouwing

K moet gegeven worden in 2 of 3 significante cijfers, en moet kleiner zijn dan 108 (zie tabel bij volgende vraag).

Onderdeel c)

bij verhoging van de druk blijft de evenwichtsconstante gelijk, maar verschuift het evenwicht naar links (Le Châtelier's principle)

Onderdeel d)

Methode: De Van 't Hoff relatie geeft:

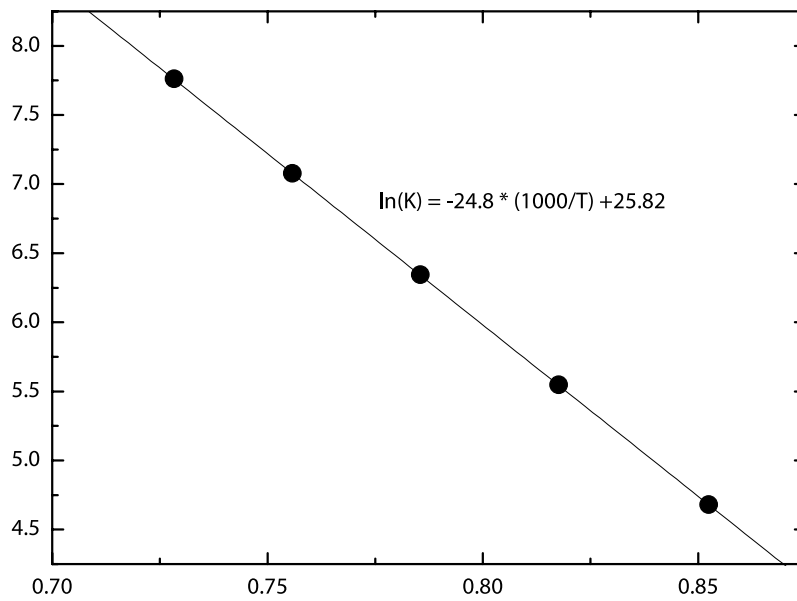
$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

Dus het plotten van $\ln K$ tegen $1/T$ levert een rechte lijn op met de vergelijking:

$$\ln K = a \frac{1}{T} + b$$

waarbij $\Delta_r H^\ominus = -a R$ en $\Delta_r S^\ominus = b R$

Uitwerking



Uit de grafiek blijkt dat

$$\Delta_r H^\ominus = -24.8 \times 8.314 = 206 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 25.82 \times 8.314 = 214.7 \text{ J/(K mol)}$$

Beschouwing

A.h.v. de gegevens moeten de antwoorden in 3 of 4 cijfers nauwkeurig worden gegeven.

NB Een aanpak/uitwerking aan de hand van twee punten ($1/T_2 - 1/T_1$) kan ook.