

TOETS CTD voor 1^{ste} jaars MST

(4051CHTHEY)

31 maart 2016

13.30-16.30 uur

Docenten: L. de Smet, B. Dam

Naam:.....

Studentnummer Leiden:

Aantal ingeleverde vellen:

- Dit tentamen bestaat uit 5 open vragen
- We gebruiken de Engelse notatie voor het decimaal teken(.)
- Hiermee zijn in totaal 65 punten (10+25+10+10+10) te verdienen
- Het eindcijfer voor dit vak is de som van de punten voor het werkcollege (max 15), de tussentoets (max 20) en dit tentamen (max 65) gedeeld door 100
- Dit is een gesloten boek tentamen
- Studiemateriaal mag niet worden geraadpleegd, behalve het bijgevoegde formuleblad
- Een grafische rekenmachine is niet toegestaan
- Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!
- Maak de vragen elk op een apart blad en lever die gescheiden in
- Vergeet in je antwoord niet de eenheden te vermelden
- Voorzie je antwoord van een motivatie en leg uit hoe je tot het antwoord komt
- Gebruik in je antwoord het correcte aantal significante cijfers
- Schrijf op elk vel je naam en je Leidse student nummer

VRAAG 1: IJs maken (2+2+2+2+2 punten)

Een ijsmachine bij $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ binnen een koelkast functioneert met een Carnot cyclus. Daarbij wordt warmte onttrokken aan vloeibaar water dat bij de begin van het proces een temperatuur heeft van $0.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en warmte afgestaan aan de omgeving die een temperatuur van $25.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ heeft. Neem aan dat dit een ideaal proces is.

Neem aan dat 5.5 kg vloeibaar water bij $0.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wordt omgezet in ijs van $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. De smeltwarmte van water is $3.34 \times 10^5\text{ J/kg}$. De warmte capaciteit van ijs is 4.2 J/gram.K

- a) Hoeveel warmte wordt er bij dit proces aan het water onttrokken en hoeveel warmte wordt er aan de omgeving afgestaan.**
- b) Hoeveel arbeid moet er worden verricht om dit proces te doen verlopen**
- c) Wat is de netto verandering in de interne energie van het Carnot proces nadat een complete cyclus is doorlopen?**
- d) Wat is de efficiency van deze Carnot koelcyclus**
- e) Stel dat het koelproces van het water binnen 10minuten voltooid is. Stel verder dat het koelvak een warmtelek heeft van 1kJ/s . Bereken hoeveel extra arbeid moet worden verricht om het koelproces te doen verlopen en wat de totale door het Carnotproces aan de omgeving afgestane warmte is.**

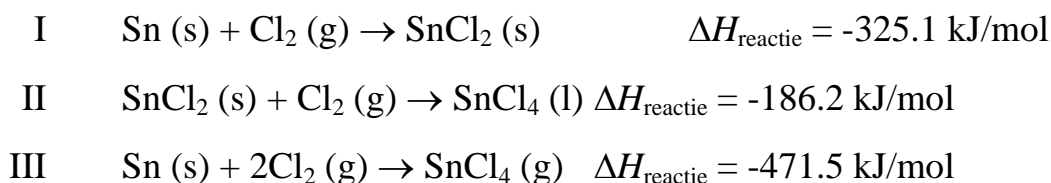
Vraag 2 : Tin(IV)chloride (5,2,5,2,3,3,5 punten)

(beantwoord de vraag op een nieuw blad)

Tin(IV)chloride is een tinzout van waterstofchloride, met als bruto formule SnCl₄.

De verbinding wordt in laboratoria gebruikt als reagens in organische synthese. Verder diende tin(IV)chloride in de Eerste Wereldoorlog als chemisch wapen en kan het ook worden gebruikt om een externe coating met tin(IV)oxide aan te brengen op glas, zodat het taaier wordt.

Beschouw de volgende reacties, reactie-enthalpieën en tabel met thermodynamische gegevens:



	ΔH _f ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol·K)
SnCl ₂ (s)	-349.8	129.7
SnCl ₄ (l)	zie onderdeel a *	258.6
SnCl ₄ (g)	-471.5	365.8
tin(IV)oxide (s)	-580.7	52.3
H ₂ O (g)	-241.8	188.7
HCl (g)	-92.0	186.8

* Als onderdeel a niet lukt, neemt dan -250 kJ/mol.

Vloeibaar tin(IV)chloride, SnCl₄ (l) wordt bereid uit een reactie van tin en chloorgas.

a) Bepaal de standaard vormingsenthalpie van SnCl₄ (l).

SnCl₄ (l) reageert hevig met waterdamp waarbij tin(IV)oxide en gasvormig waterstofchloride gevormd wordt.

- b) Geef de reactie van SnCl₄ (l) met waterdamp.**
- c) Bereken ΔH^0 en ΔS^0 voor de bij onderdeel b gevraagde reactie.**
- d) Bereken de evenwichtsconstante (K_p) van de bij onderdeel b gevraagde reactie bij 35 °C.**
- e) Bereken de verdampingsenthalpie van de verbinding SnCl₄.**

Beschouw reactie III bij twee verschillende drukken, maar gelijke temperatuur: een zeer lage druk (ideaal gasgedrag) en een verhoogde druk. Neem aan dat bij de verhoogde druk de fugaciteitscoëfficiënten van SnCl₄ (g) en Cl₂ (g) respectievelijk, 1.1 en 1.4 zijn.

- f) Bereken de evenwichtsconstante's K_f en K_p van reactie III als de druk wordt opgevoerd van 'zeer laag' tot de verhoogde druk. Geef daar bij ook aan of en zo welke component van de reactievergelijking een hogere concentratie krijgt. (Let op: er worden drie antwoorden gevraagd)**

14.27 gram van een zoutverbinding die louter bestaat uit indium en chloride (met atoommassa's van respectievelijk 114.8 en 35.45 u) wordt opgelost in 100 ml SnCl₄ (moleculair gewicht: 260.52 g/mol, dichtheid = 2.226 g/cm³, smeltpunt = -34.07 °C, kookpunt = 114.1 °C). Het kookpunt van de oplossing is 116.3 °C.

- g) Laat via een berekening zien wat bruto formule van het zout is.**

Vraag 3: (Neem een nieuw blad voor de beantwoording van deze vraag)

De evenwichtsdruk van nano-deeltjes (2,5,3 punten)

Gegeven bij 500K:

De oppervlakte spanning van Mg in vacuüm is 0.5 N/m

De dampspanning van Mg is 0.1mbar

Het molair volume van Mg is gelijk aan $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

De dichtheid van Mg is 1.7 gram/cm^3

- a) **Bereken de (extra) interne druk die een Mg deeltje met een diameter van 10 nm ondervindt bij deze temperatuur als gevolg van de oppervlaktespanning.**
- b) **Bereken het percentage waarmee de dampspanning van deze 10nm Mg nanodeeltjes bij 500K hoger is dan van bulk Mg.**
- c) **Bereken de capillaire opstijging van een Mg smelt (holle meniscus) in een capillair van 10 nm in diameter bij 500K.**

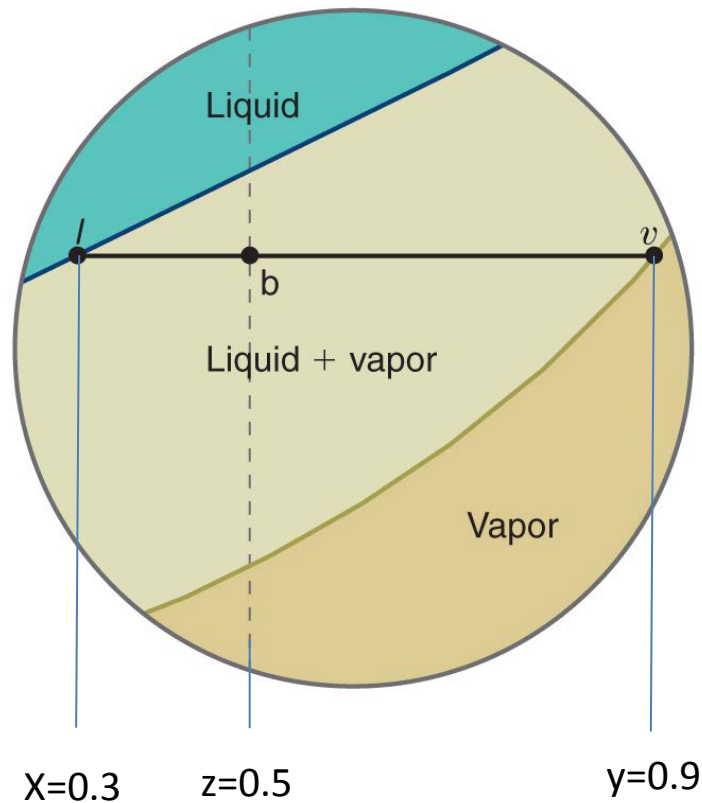
Vraag 4: (Neem een nieuw blad voor de beantwoording van deze vraag)

Fasenovergangen en kritisch punt (3,3,4 punten)

- a) **Schets en leg het gedrag uit van de chemische potentiaal van de vaste fase, de vloeistof, en de gasfase van een materiaal als functie van de temperatuur, en leg uit waar het smeltpunt en het kookpunt ligt**
- b) **Leg uit hoe het smeltpunt verandert bij een hogere druk en leg in kwalitatieve termen uit in welke richting het verandert.**
- c) **Maak een schets van de chemische potentialen als functie van de temperatuur als de druk hoger is dan in het kritisch punt**

Vraag 5: (Neem een nieuw blad voor de beantwoording van deze vraag)
Mengsels en de hefboomregel (2,4,4 punten)

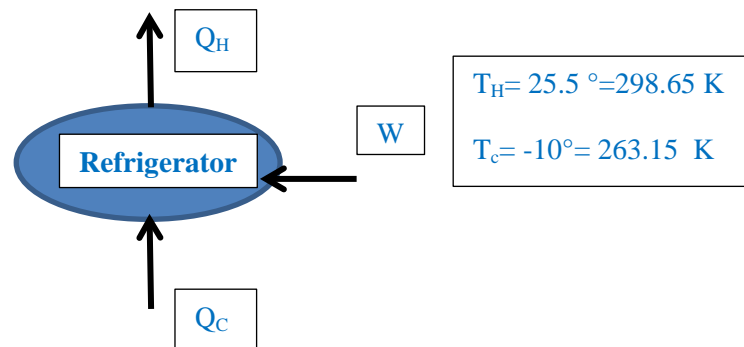
Onderstaande figuur is een uitsnede van het tweefasengebied uit het fasendiagram van hexaan (fractie x) en octaan (fractie $1-x$). Het uitgangspunt is een vloeistofmengsel bestaande uit in totaal 10 mol vloeistof met $z = 0.5$.



- Hoeveel mol octaan bevat de vloeistoffase?
- Hoeveel mol octaan bevat de vloeistoffase als we de druk zodanig hebben verlaagd dat we in het vloeistof/gas mengsel in punt b zijn aangeland?
- Hoeveel mol hexaan bevat bij dezelfde druk de dampfase?

MODELUITWERKING

VRAAG 1:



a) $|Q_c| = mL_f = 5.5 \times 3.34 \times 10^5 + 5.5 \times 10^3 \times 4.2 \times 10 = 2.07 \times 10^6 \text{ J}$

$$|Q_H|/|Q_c| = T_H/T_c$$

$$|Q_H| = 2.068 \times 10^6 \times (298.65/263.15) = 2.35 \times 10^6 \text{ J}$$

b) $W = |Q_H| - |Q_c| = 1.86 \times 10^6 - 2.11 \times 10^6 = 0.28 \times 10^6 \text{ J}$

c) $U = 0$

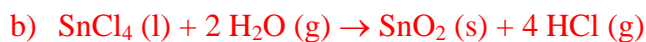
d) $\eta = |Q_c|/W = 1.86/0.25 = 7.44$

e) Inlek van warmte gedurende 10 minuten is 600kJoule, deze warmte moet worden afgevoerd. Daarvoor is een extra hoeveelheid arbeid nodig van $600/7.44 = 80.6 \text{ kJ}$. De totale extra afgegeven warmte is 680.6 kJoule.

$$\text{Totaal: } 680 \times 10^3 + 2.35 \times 10^6 = 3.04 \times 10^6 \text{ J.}$$

VRAAG 2:

a) $\text{Sn (s)} + 2\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{SnCl}_4 \text{ (l)}$ geeft $\Delta H_{\text{reactie}} = -186.2 \text{ kJ/mol} - 325.1 \text{ kJ/mol} = -511.3 \text{ kJ/mol}$. De standaard vormingsenthalpie van Sn (s) en Cl_2 (g) is 0 (want het betreft elementen in hun standaardtoestand) en dus is de vormingsenthalpie van SnCl_4 gelijk aan de reactie-enthalpie: **-511.3 kJ/mol**. (4 significante cijfers)



c) $\Delta H_{\text{R}}^0 = 1 \times H_{\text{SnO}_2}^0 + 4 \times H_{\text{HCl}}^0 - 1 \times H_{\text{SnCl}_4 \text{ (l)}}^0 - 2 \times H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -580.7 + 4 \times (-92.0) - 1 \times (-511.3) - 2 \times (-241.8) = \mathbf{46.2 \text{ kJ}}$. (3 significante cijfers)

$$\Delta S^0_{\text{R}} = 1 \times S^0_{\text{SnO}_2} + 4 \times S^0_{\text{HCl}} - 1 \times S^0_{\text{SnCl}_4(\text{l})} - 2 \times S^0_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 52.3 + 4 \times 186.8 - 1 \times 258.6 - 2 \times 188.7 = 163.5 \text{ J/K} = \underline{\underline{164 \text{ J/K}}}$$
 (3 significante cijfers)

d) $\Delta G_{\text{R}} = \Delta H^0_{\text{R}} - T\Delta S^0_{\text{R}} = 46.2 \times 1000 - (273.15 + 35) \times 163.5 = -4182.53 \text{ J}$

$$\ln K = -\Delta G_{\text{R}}/RT \Rightarrow K = 5.12 \dots = \underline{\underline{5.1}}$$
 (2 significante cijfers)

e) $\text{SnCl}_4(\text{l}) \rightarrow \text{SnCl}_4(\text{g})$. De verdampingsenthalpie is $-471.5 + 511.3 = 39.80 \text{ kJ/mol}$. (4 significante cijfers)

f) $K_f = K_p (f_{\text{SnCl}_4}/f_0) / (f_{\text{Cl}_2}/f_0)^2 = (\gamma_{\text{SnCl}_4} \times P_{\text{SnCl}_4}/P^0) / (\gamma_{\text{Cl}_2} \times P_{\text{Cl}_2}/P^0)^2 = K_p (\gamma_{\text{SnCl}_4}) / (\gamma_{\text{Cl}_2})^2$
 K_f is drukonafhankelijk en zelfs constant, omdat de temperatuur bij de twee geven condities hetzelfde is. Ofwel: de term $(\gamma_{\text{SnCl}_4}) / (\gamma_{\text{Cl}_2})^2$ geeft aan hoeveel K_p verandert. Aangezien $(\gamma_{\text{SnCl}_4}) / (\gamma_{\text{Cl}_2})^2 = 1.1 / (1.4)^2 = 0.5612 \dots$ is K_p bij verhoogde druk **44%** **hoger**. (2 significante cijfers), dus er ontstaat meer SnCl_4 !

g) $\Delta T = R(T_b)^2 / \Delta H_{\text{vap}} \times x_{\text{solute}}$

$$\Delta T = 116.3 - 114.1 = 2.2 \text{ K}$$

$$x_{\text{solute}} = \Delta T \times \Delta H_{\text{vap}} / R(T_b)^2 = 2.2 \times 39800 / (8.314 \times (114.1 + 273.15)^2)$$

$$x_{\text{solute}} = 0.070 \dots$$

$$100 \text{ ml SnCl}_4(\text{l}) \text{ weegt } 100 \times 2.226 = 222.6 \text{ gram} = 222.6 / 260.52 = 0.8544 \dots \text{ mol}$$

$$x_{\text{solute}} = n_{\text{solute}} / (n_{\text{solute}} + n_{\text{solvent}})$$

$$n_{\text{solute}} = x_{\text{solute}} \times (n_{\text{solute}} + n_{\text{solvent}}) = x_{\text{solute}} \times n_{\text{solute}} + x_{\text{solute}} \times n_{\text{solvent}}$$

$$n_{\text{solute}} - (x_{\text{solute}} \times n_{\text{solute}}) = x_{\text{solute}} \times n_{\text{solvent}}$$

$$n_{\text{solute}} (1 - x_{\text{solute}}) = x_{\text{solute}} \times n_{\text{solvent}}$$

$$n_{\text{solute}} = x_{\text{solute}} \times n_{\text{solvent}} / (1 - x_{\text{solute}})$$

$$n_{\text{solute}} = 0.070 \dots \times 0.8544 \dots / (1 - 0.07 \dots) = 0.0645 \dots \text{ mol}$$

$$\text{ofwel } 1 \text{ mol komt overeen met } 14.27 / 0.0645 \dots = 221,11 \text{ g/mol}$$

en daaruit volgt: **InCl₃** met een MW = 221.15 g/mol

(andere combinaties van In_iCl_j zijn bij deze molmassa niet mogelijk)

VRAAG 3:

a) Oppervlaktespanning geeft een extra druk van $2\gamma/r = 2 \times 0.5 / (5 \times 10^{-9}) = 2 \times 10^8$
 $\text{N/m}^2 = 2 \times 10^3 \text{ atm}$

b) Dampspanning verandert als gevolg van deze extra druk

$$RT \ln(P/P^*) = V_m (P_{\text{tot}} - P^*) = V_m (2 \times 10^8 \text{ Pa})$$

$$\ln(P/P^*) = 1.4 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^8 / (8.3 \times 500) = 0.67$$

$P/P^* = 1.96$, dus de evenwichtsdruk wordt 96% hoger

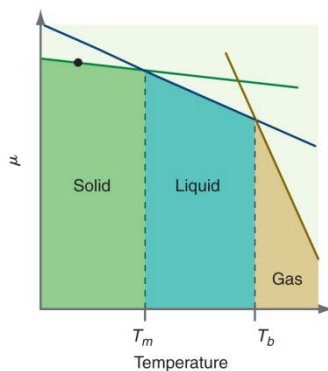
c) $2\gamma/r = \rho gh$ dus

$$h = 2\gamma / \rho g r = 2 \times 0.5 / (1700 \times 10 \times 5 \times 10^{-9}) = 1 / 0.000085 = 11765 \text{ meter} = 1.2 \text{ km}$$

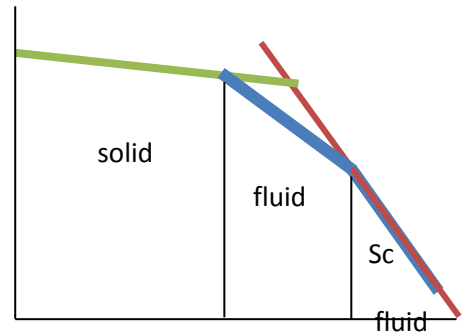
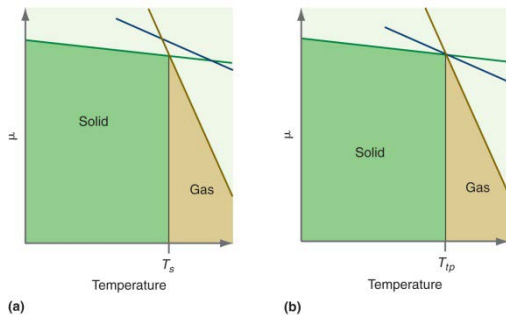
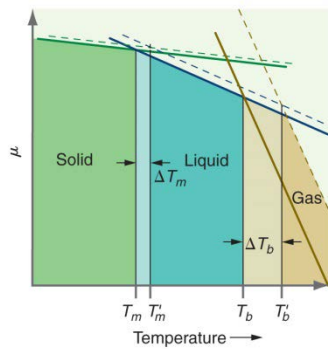
VRAAG 4:

a) Hellingen moeten toenemen van vast naar vloeistof naar gas

Kruispunten geven het smeltpunt, respectievelijk het kookpunt



b) Afhankelijk van het verschil in molair volume van de vaste en vloeistoffase zal het smeltpunt naar hogere of lagere temperatuur verschuiven ($V_m dP$)



De meeste mensen hebben deze vraag beantwoord alsof het triple punt werd gevraagd. In dat geval geeft het linker plaatje de situatie beneden het triple punt aan, het rechter plaatje de situatie op het triple punt

Gevraagd werd echter het kritische punt: Boven het kritische punt is $\Delta H=0$, dus ΔS ook. Dit kan niet anders betekenen dat de gas en vloeistoflijnen op elkaar gaan vallen. Aangezien de solid niet onmiddellijk in een superkritische fase overgaat, zullen de twee lijnen niet onmiddellijk samenvallen.

VRAAG 5:

a) 5 mol; het betreft hier de situatie dat de vloeistof nog niet in evenwicht is met de damp

b) $n_{\text{vloeistof}}/n_{\text{damp}}=(0.4)/(0.2)$ dus twee keer zoveel vloeistof als damp. Dwz 6.66 mol vloeistof. Daarvan is de fractie octaan $(1-0.3=) 0.7$, dus $0.7 \times 6.66 \text{ mol}=4.66 \text{ mol}$ hexaan

c) $n_{\text{vloeistof}}/n_{\text{damp}}=(0.4)/(0.2)$ dus twee keer zoveel vloeistof als damp. Dwz 3.33 mol damp. De fractie hexaan van die damp is 0.9. Dus is er 3.00 mol hexaan in de damp

List of Thermodynamic Formulae

Table 1: Selected Thermodynamic Formulae

Name	Expression
Van der Waals equation of state	$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$
First Law of Thermodynamics	$\Delta U = q + w$
Second Law of Thermodynamics	$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$
Enthalpy	$H = U + PV$
Gibbs free energy	$G = H - TS = U + PV - TS$
Volume expansion	$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{external}} dV$
Heat capacity	$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{\delta q}{dT}$ $C_V = \frac{\delta q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $C_P = \frac{\delta q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V + TV \frac{\beta^2}{\kappa}$ $C_P - C_V = nR$
Thermodynamic equilibrium constant	$\ln K_P = \frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}$
Isobaric volum. isotherm. exp. coeff.	$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
Isothermal compressibility	$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
Potential energy	$E_{\text{pot}} = mgh$
Carnot efficiency	$\varepsilon = \frac{ w_{\text{cycle}} }{q_{\text{hot}}} = \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}}$
Coeff. of performance heat pump	$\eta_{\text{hp}} = \frac{q_{\text{hot}}}{w} = \frac{T_{\text{hot}}}{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}$
Coeff. of performance Carnot fridge	$\eta_{\text{r}} = \frac{q_{\text{cold}}}{w} = \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}$
Phase rule	$F = C - p + 2$
Compression factor	$z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{PV_m}{RT}$
Universal law of corresponding states	$P_r = \frac{8T_r}{3V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}$
Gibbs free energy of mixing	$\Delta G_{\text{mix}} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$

Name	Expression
Lever rule	$n_{\text{lig}}^{\text{tot}}(Z_B - x_B) = n_{\text{vapor}}^{\text{tot}}(y_B - Z_B)$
Clapeyron equation	$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$
Clausius–Clapeyron equation	$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \times \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$
Capillary rise	$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$
T_{bp} elevation and T_{mp} depression	$\Delta T = \frac{RT_{\text{transition}}^2}{\Delta H_{\text{transition}}} x_{\text{solute}}$
Van't Hoff Equation	$\pi V = n_{\text{solute}} RT$

De verandering van de dampdruk als functie van de externe druk

$$RT \ln \left(\frac{P}{P^*} \right) = V_m^{\text{liquid}} (P - P^*)$$

Uitdrukking van de evenwichtsconstante als de fugaciteit duidelijk begint af te wijken van de druk

$$\Delta G_R^o(T, P^o) = -RT \ln K_F = K_P \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{(\gamma_{\text{N}_2})^{1/2} (\gamma_{\text{H}_2})^{3/2}}$$