

Online toets 2 CTD voor 1^{ste} jaars MST

(4051CHTHEY)

3 april 2020

09.00-11.00 uur

Docenten: T Savenije, B. Dam

Nota Bene:

- Toets 2 bestaat uit 4 opgaves met ieder een aantal subonderdelen die je kunt vinden op BS.
- Met de 4 opgaves zijn in totaal 76 punten te verdienen. Het totaal aantal punten gedeeld door 7.6 levert het cijfer op.
- Dit is een open boek tentamen
- Alle **thermodynamische data** die je nodig hebt zijn **gegeven** en hoef je dus niet op te zoeken.
- Maak elke opgave op een apart vel
- Fotografeer dit en upload elk vel als bv PDF in BS voor 11:15!
- Vergeet bij je antwoord niet de eenheden te vermelden
- Leg kort uit hoe je tot het antwoord komt; dus niet alleen maar een formule invullen!
- Schrijf op elk vel je naam en je student nummer

Vraag 1: De snelkookpan (4+5+6 punten)

Een hogedrukpan, ook wel snelkookpan genoemd, is een pan waarin levensmiddelen onder hoge druk worden gekookt. Dit kan significante voordelen geven voor bergbeklimmers en mensen die hun eten snel gaar willen hebben.

$\Delta H_{fusion} = 3.3355 \times 10^5 J/kg$ Dichtheid water = 997 kg/m^3 , Dichtheid ijs = 917 kg/m^3

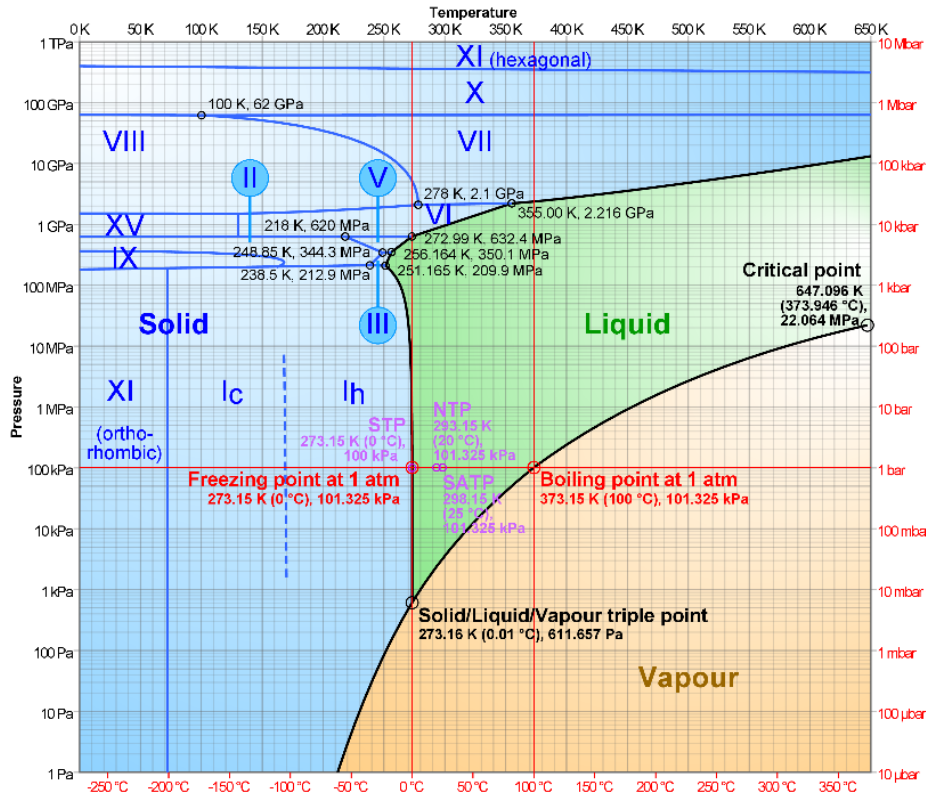


Figure 1. PT diagram van water

| Hoogte (km) | Druk (kPa) |
|-------------|------------|
| 0 | 101.325 |
| 1 | 89.874 |
| 2 | 79.495 |
| 3 | 70.108 |
| 4 | 61.64 |
| 5 | 54.019 |
| 6 | 47.181 |
| 7 | 41.06 |
| 8 | 35.599 |
| 9 | 30.742 |
| 10 | 26.436 |
| 11 | 22.632 |

Table 1. Atmosferische druk bij verschillend hoogtes

a) Stel we hebben een snelkookpan die werkt op 5 bar, bij welke temperatuur kookt dan het water in de pan? Je kunt gebruik maken van Figuur 1.

Gebruik de PT diagram (Figure 1), lees af bij 5 bar. Antwoord is 430 kelvin of 157 graden celcius

b) Het eiwit van een ei gaat stollen vanaf 70 °C. Vanaf welke hoogte is het niet mogelijk om een ei te koken in een open pan. Rond af op hele kilometers.

Gebruik de PT diagram (Figure 1), lees af bij 70 °C of 343 kelvin. Dit geeft 25kpa. Gebruik de Tabel (table 1). Dus boven 10km is het niet meer mogelijk.

c) Terwijl je wacht tot je ei gaar wordt bovenop een berg bij -30 °C besluit je te proberen om ijs te smelten met de druk gecreëerd door je ijspriem. De punt van de ijspriem heeft een oppervlak van 1.50 mm². Bereken of het ijs onder de ijspriem smelt als je met je gewicht van 80 kg op de ijspriem staat.

Voor drukken boven de 1 bar wijkt de vergelijking af. In die situatie geldt de meer algemene vergelijking, welke Clapeyron heeft afgeleid:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T * \Delta V}$$
$$\Delta T = \frac{T * \Delta V * \Delta P}{\Delta H_{fusion}}$$

$$T = 273.15 K$$

$$\Delta V = \frac{1}{\rho_{water}} - \frac{1}{\rho_{ice}} = \frac{1}{997} - \frac{1}{917} = -8.75 * 10^{-5} m^3$$

$$\Delta H_{fusion} = 3.3355 * 10^5$$

$$\Delta P = \left(80 * \frac{9.81}{1.5 * 10^{-6}} \right) - 10^5 = 5.231 * 10^8 Pa$$

$$\Delta T = -37.5 °C$$

Het ijs smelt dus onder de ijspriem.

Als je de analytische oplossing gebruikt

$$\Delta T = T * e^{\frac{\Delta V * \Delta P}{\Delta H_{fusion}}} - T = -35 °C$$

Vraag 2. Schelpdieren. (3+6+6+4 punten)

De schelp van slakken en schelpdieren bestaat grotendeels uit calciumcarbonaat (CaCO_3). $M_W = 100.1$ gram/mol. Calciumcarbonaat komt in de natuur veel voor als het mineraal calciet. Een andere kristalstructuur van calciet is aragoniet. Van veel zeedieren is het skelet uit aragoniet opgebouwd. Nadat organismen met aragonietskeletten sterven sedimenteert hun skelet. Via rekristallisatie wordt het aragoniet weer calciet.

De fysische en thermodynamische eigenschappen van beide kristalstructuren van calciumcarbonaat zijn in de tabel hier onder gegeven.

| | Calciet | Aragoniet |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| ΔH_f° (kJ/mol) | -1206.9 | -1207.0 |
| ΔG_f° (kJ/mol) | -1128.8 | -1127.7 |
| S° (J/mol.K) | 93.9 | 87.7 |
| C_p (J/mol.K) | 81.9 | 81.3 |
| ρ (g/ml) | 2.71 | 2.93 |
| K_{sp} | 3.36×10^{-9} | 6.0×10^{-9} |

a) Welke structuur is gebaseerd op bovenstaande thermodynamische gegevens de meest stabiele onder standaard omstandigheden?

Calciet; laagste vormings energie.

b) Bij welke druk gaat de ene kristalstructuur over in de andere bij 298 K?

Uitgangspunt: $\Delta G_{cal} = \Delta G_{ara}$ waarbij $\Delta G = \Delta G^\circ + V_m(P_f - P_i)$ (zie pagina 154 boek en slides hfd 6)

$$P_f = P_i (-1127.7 + 1128.8 + 100.1 \times (1/2.71 \times 10^6 - 1/2.93 \times 10^6)) / (100.1 \times (1/2.71 \times 10^6 - 1/2.93 \times 10^6)) = 3967 \text{ bar}$$

c) Bij welke temperatuur gaat de ene kristalstructuur over in de andere bij 1 bar?

Uitgangspunt: $\Delta G_{cal} = \Delta G_{ara}$ waarbij

$$\Delta G_f(T, P^\circ) \approx \Delta G_f^\circ(T^\circ, P^\circ) - (T - T^\circ)S^\circ$$

Uitwerken geeft $dT = -183\text{K}$; $T_f = 298 - 183 = 115\text{K}$

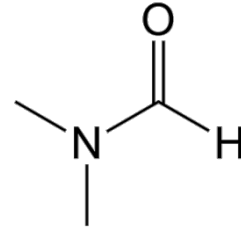
d) Hoeveel gram calciet kan ik oplossen in 100 ml water.

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$X = 3.36 \times 10^{-9} = 0.58 \text{ mgram}$$

Vraag 3: Dimethylformamide (4+6+4+4+4+5 punten)

Dimethylformamide of DMF is een kleurloze vloeistof, en wordt veel gebruikt als oplosmiddel in chemische reacties. $M_w = 73.1 \text{ g/mol}$; $C_p = 146.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H_{vap} = 47.0 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H_{fus} = 8.1 \text{ (kJ/mol)}$; Dampdruk onder standaard condities is 516 Pa. $a = 19 \text{ l}^2\text{bar/mol}^2$; $b = 0.12 \text{ l/mol}$...



a) Ik voer een reactie uit in een compleet afgesloten zogenaamde handschoenen kast met een inhoud van 2.0 m^3 . Voor de reactie gebruik DMF ik als oplosmiddel dat in open verbinding staat met de stikstof gevulde kast bij standaard condities. Bereken de hoeveelheid gram DMF, die als gas in de kast aanwezig is, als er evenwicht is. Hier mag je de ideale gaswet aannemen.

$PV = nRT$

$$n = PV/RT = (516 \times 2) / (8.314 \times 298) = 0.416 \text{ mol geeft } m = 30.4 \text{ gram}$$

b) De reactie loopt niet dus ik besluit het reactiemengsel, dus ook het DMF te verwarmen tot 100 graden Celcius. Bereken hoeveel gram DMF er nu in de kast aanwezig. Hier mag je de ideale gaswet aannemen.

Gebruik

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

$$P_f = 23.4 \text{ kPa; Gebruik vervolgens methode in a) geeft } 1103 \text{ gram}$$

c) Bereken de sublimatie energie van DMF.

Sublimatie energie is som van smelt en verdampingswarmte $\Delta H_{sub} = 55.1 \text{ (kJ/mol)}$

d) Bereken de Boyle temperatuur.

Vul in

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

$$T = 1904 \text{ K}$$

e) Zet de Boyle temperatuur van gassen van de volgende verbindingen in de oplopende volgorde: DMF, N_2 , propaan (C_3H_8).

Kijk in boek op pagina 199: N_2 , propaan (C_3H_8), DMF

f) Om het volume van moleculen te verdisconteren wordt i.p.v. de druk de fugaciteit genomen. De fugaciteits constante kan berekend worden met:

$$\ln \gamma = \frac{bP}{RT}$$

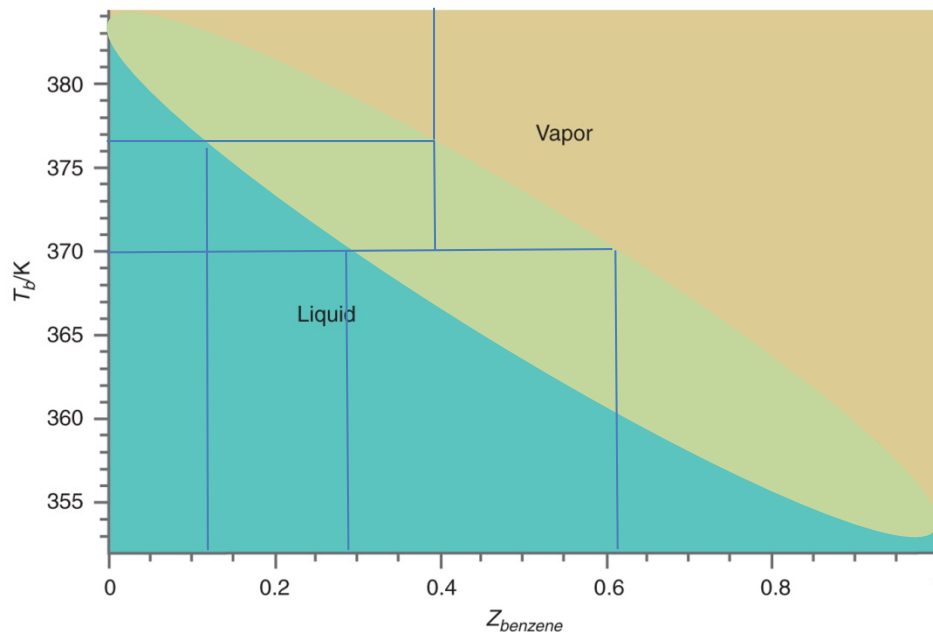
Bereken de fugaciteiten bij een gemeten druk van 1 bar en 100 bar in een fles van 0.5 L bij 393K.

Vul bovenstaande formule in: $f = P$ bij 1 bar; $f = 1.44 \times 100 = 144$ bij 100 bar.

Vraag 4: Mengsels en de hefboomregel (4+6+5 punten)

Onderstaande figuur is een uitsnede van het tweefasengebied uit het fasendiagram van een ideaal benzeen/tolueen mengsel. Op de horizontale as staat de fractie benzeen. Op de verticale as is de temperatuur weergegeven in K.

We gaan uit van een mengsel bij $T = 380$ K bestaande uit in totaal 150 mol damp waarvan de compositie gegeven is als $z = 0.4$.



© 2013 Pearson Education, Inc.

a) Startend vanuit de pure dampfase gaan we de temperatuur verlagen. Lees af uit de figuur bij welke temperatuur de eerste vloeistof gevormd wordt en wat de compositie is van deze vloeistoffase in evenwicht is met de dampfase

- $T=376.5$ (+-0.1)
- $x_{\text{benzene}}=0.12$ (+-0.1) en $y_{\text{toluene}}=0.88$

b) Vervolgens verlagen we de temperatuur tot $T = 370$ K. Wat is de compositie van het gas en de vloeistof die dan met elkaar in evenwicht zijn? Hoeveel mol toluen bevat de vloeistof (je mag een beetje afronden)

- $0,4/0,2=\text{vloeistof/damp}$, 150 mol totaal
- 100 mol vloeistof, 50 gas
- $Z=0.3$ dus 30% vd vloeistof is benzeen, 70% is toluen
- $0.7 \times 100 \text{ mol} = 70$ mol toluen vloeistof

c) Bereken de mengentropie van het vloeistofmengsel bij 350 K

- $-150 \times 8.3(0.4 \ln 0.4 + 0.6 \ln 0.6) = 838$ Joule

Formula sheet Chemical Thermodynamics

| Name | Expression |
|--|---|
| Van der Waals equation of state | $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$ |
| First law of thermodynamics | $\Delta U = q + w$ |
| Second law of thermodynamics | $\Delta S = \frac{\text{d}q_{rev}}{T}$ |
| Enthalpy | $H = U + PV$ |
| Gibbs free energy | $G = H - TS = U + PV - TS$ |
| Volume expansion | $w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{external} dV$ |
| Heat capacity | $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{\text{d}q}{dT}$ $C_V = \frac{\text{d}q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $C_P = \frac{\text{d}q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V + TV \frac{\beta^2}{\kappa}$ $C_p - C_v = nR$ |
| Thermodynamic equilibrium constant | $\ln K_P = \frac{-\Delta G_R}{RT}$ |
| Isobaric volum. Isotherm. Exp. coefficient | $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ |
| Isotherm compressibility | $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ |
| Reversible adiabatic expansion/compression | $\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma} \quad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ |
| Potential energy | $E_{pot} = mgh$ |
| Carnot efficiency | $\epsilon = \frac{ \omega_{cycle} }{q_{ab}} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}}$ |
| Coefficient of performance heat pump | $\eta_{hp} = \frac{q_{hot}}{\omega} = \frac{T_{hot}}{T_{hot} - T_{cold}}$ |
| Coefficient of performance Carnot fridge | $\eta_r = \frac{q_{cold}}{\omega} = \frac{T_{cold}}{T_{hot} - T_{cold}}$ |
| Phase rule | $F = C - P + 2$ |
| Compression factor | $z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{PV_m}{RT}$ |
| Universal law of corresponding states | $P_r = \frac{8T_r}{3V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}$ |
| Gibbs free energy | $\Delta G_{mix} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$ $\frac{\Delta G(T_2)}{T_{f2}} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H_R^\circ(T_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_R$ |
| Joule Thomson coefficient | $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H ; \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_p \mu_{J-T}$ |

| | |
|--|--|
| | $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{P,m}} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$ |
| Fugacity | $f = \gamma(P, T)P$ |
| Ideal gas | $\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$ $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$ |
| Temperature dependent equilibrium constant | $\ln K_P(T_f) = \ln K_P(T_i) - \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$ $K_P = K_x \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\Delta v}$ |
| Lever rule | $n_{liq}^{tot} (Z_B - x_B) = n_{vap}^{tot} (y_B - Z_B)$ |
| Vapor pressure of binary solution | $y_1 = \frac{P_1^* P_{total} - P_1^* P_2^*}{P_{total} (P_1^* - P_2^*)}$ |
| Clapeyron equation | $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ |
| Clausius-Clapeyron equation | $\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$ |
| Capillary rise | $h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$ |
| Pressure in a nano-droplet | $P_{inner} = P_{outer} + \frac{2\gamma}{r}$ |
| T _{bp} elevation and T _{mp} depression | $\Delta T = \pm \frac{RM_{solvent} T_{transition}^2}{\Delta H_{transition}} m_{solute} = \pm K_f m_{solute}$ |
| Van't Hoff equation | $\pi V = n_{solute} RT$ |
| Pressure dependence | $RT \ln \left(\frac{P}{P^*} \right) = V_m^{liquid} (P - P^*)$ |
| Activity | $a_{solvent} = \frac{P_{solvent}}{P_{solvent}^*}$ |
| Activity coefficient | $\gamma_{solvent} = \frac{a_{solvent}}{x_{solvent}}$ |
| Raoult's law | $P_i = x_i P_i^*$ |
| Henry's law | $P_{solute} = x_{solute} k_H^{solute} \quad x_{solute} \rightarrow 0$ |
| Boyle temperature | $T_B = \frac{a}{Rb}$ |
| Chemical potential dependence | $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ |

List of constants

| Constant (symbol) | Value |
|----------------------------------|---|
| Avogadro's constant (N_{Av}) | $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Boltzmann constant (k_B) | $1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ |
| Molar gas constant (R) | $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |

Conversion table

| unit | dimension | value |
|----------------------|-----------|-------------------------------|
| atmosphere | atm | 101,325 Pa |
| bar | bar | $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Standard temperature | T = 25 °C | 298.15 K |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 H 1.008 | 2 He 4.0026 | 3 Li 6.94 | 4 Be 9.0122 | 5 B 10.81 | 6 C 12.011 | 7 N 14.007 | 8 O 15.999 | 9 F 18.998 | 10 Ne 20.180 | 11 Na 22.990 | 12 Mg 24.305 | 13 Al 26.982 | 14 Si 28.085 | 15 P 30.974 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.948 |
| 19 K 39.098 | 20 Ca 40.078 | 21 Sc 44.956 | 22 Ti 47.867 | 23 V 50.942 | 24 Cr 51.996 | 25 Mn 54.938 | 26 Fe 55.845 | 27 Co 58.933 | 28 Ni 58.693 | 29 Cu 63.546 | 30 Zn 65.38 | 31 Ga 69.723 | 32 Ge 72.630 | 33 As 74.922 | 34 Se 78.97 | 35 Br 79.904 | 36 Kr 83.798 |
| 37 Rb 85.468 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.906 | 40 Zr 91.224 | 41 Nb 92.906 | 42 Mo 95.95 | 43 Tc (98) | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.91 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.87 | 48 Cd 112.41 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.71 | 51 Sb 121.76 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90 | 54 Xe 131.29 |
| 55 Cs 132.91 | 56 Ba 137.33 | 57-71 * | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.84 | 75 Re 186.21 | 76 Os 190.23 | 77 Ir 192.22 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 196.97 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) |
| 87 Fr (223) | 88 Ra (226) | 89-103 # | 104 Rf (265) | 105 Db (268) | 106 Sg (271) | 107 Bh (270) | 108 Hs (277) | 109 Mt (276) | 110 Ds (281) | 111 Rg (280) | 112 Cn (285) | 113 Nh (286) | 114 Fl (289) | 115 Mc (289) | 116 Lv (293) | 117 Ts (294) | 118 Og (294) |

* Lanthanide series

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 57 La 138.91 | 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (145) | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.93 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.93 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.05 | 71 Lu 174.97 |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|

Actinide series

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 89 Ac (227) | 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np (237) | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (257) | 101 Md (258) | 102 No (259) | 103 Lr (262) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|