

Hertentamen Chemische Thermodynamica

Vrijdag 20 augustus 2010

Opgave 1 (gewicht 2.5 uit 10 punten)

- Bij toenemende temperatuur en constante druk neemt het molair volume van lucht
 - toe.
 - niet af of toe, blijft dezelfde.
 - op.
 - af.
- Het absolute nulpunt van de thermodynamische temperatuurschaal
 - ligt bij het kookpunt van Helium.
 - is experimenteel niet meetbaar.
 - wordt experimenteel gemeten door moleculen in een val te houden.
 - ligt bij het vriespunt van water.
- Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energiever-
schil $\Delta G = G_B - G_A$
 - < 0
 - $= 0$
 - ≈ 0
 - > 0
- De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
 - druk, enthalpie en samenstelling.
 - druk, temperatuur en molair volume.
 - druk, temperatuur en samenstelling.
 - druk, entropie en samenstelling.
- Voor een mengsel van n componenten met molfracties x_j geldt voor de molaire Gibbs vormingsener-
gie
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\ominus$
 - $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
- De uitspraak "de enthalpie $H(p, T, \{n_j\})$ is een toestandsfunctie" houdt in, dat er geen enthalpiever-
schil is tussen twee toestanden van een systeem bij gelijkblijvende
 - druk, entropie en warmtecapaciteit.
 - druk, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, entropie en warmtecapaciteit.
- Met de relatie van Gibbs-Helmholtz kan uit de Gibbs energie en de enthalpie
 - de absolute vormingsentropie van een stof bepaald worden
 - de entropieverandering van een proces bepaald worden.
 - de vormingstemperatuur van een stof bepaald worden.
 - de vormingstemperatuurverandering van een stof bepaald worden.
- De reactie enthalpie geeft
 - het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
 - de verandering van de enthalpie met de reactievoortgang.
 - de maximale hoeveelheid arbeid die uit een reactie kan voortkomen.
 - aan of een chemische reactie reversibel of irreversibel is.

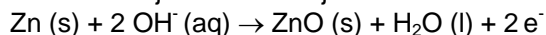
9. De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan
- $\exp\{-\Delta_r S^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r H^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r A^\circ / (RT)\}$.
10. De reactie-enthalpie bepaalt van de evenwichtsconstante
- de drukafhankelijkheid.
 - de reversibiliteit.
 - de volume-verandering.
 - de temperatuur-afhankelijkheid.
11. Een fasendiagram is een
- grafiek waaruit het fasegedrag van een stof blijkt.
 - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand de fase met de hoogste Gibbs energie is aangegeven.
 - verzameling punten die aangeven wanneer een stof zich in de laagste Gibbs energietoestand bevindt.
 - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand, bepaald door toestandsvariabelen zoals druk en temperatuur, de voorkeursfase is af te lezen.
12. Een fasengrens is
- een lijn die twee fasengebieden snijdt.
 - de verbindingslijn tussen twee fasengebieden.
 - de verzameling evenwichtstoestanden waarbij de twee naastliggende fasen dezelfde Gibbs energie hebben.
 - de energiebarrière tussen twee fasen.
13. Het coëxistentiegebied is
- de verzameling evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar in evenwicht kunnen bestaan.
 - de projectie van een tweefasenlijn op een extensieve variabele.
 - het gebied waarin met de hefboomregel de compositie van de fasen bepaald kan worden.
 - de verzameling niet-evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar bestaan zonder in evenwicht te zijn.
14. Met de Clapeyron vergelijking kan met de helling van de fasenlijn
- de orde van de fasenovergang bepaald worden.
 - het teken van de fasenovergang bepaald worden.
 - de stabiliteit van de fasen bepaald worden.
 - de aard van de molaire volumeverandering bepaald worden.
15. De Wet van de Corresponderende Toestanden zegt dat
- een systeem zich overal in de wereld op dezelfde manier gedraagt.
 - alle vloeistof-dampsystemen zich hetzelfde gedragen.
 - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen identiek zijn mits zij worden geschaald met de kritische temperatuur, druk en molair volume.
 - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen op elkaar afgebeeld kunnen worden als de kookpunten gelijk worden gelegd.
16. De kooklijn ligt ten opzichte van de damplijn
- hoger in een T_x -diagram en hoger in een p_x diagram.
 - hoger in een T_x -diagram en lager in een p_x diagram.
 - lager in een T_x -diagram en hoger in een p_x diagram.
 - lager in een T_x -diagram en lager in een p_x diagram.

17. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
 - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
 - 0.
 - 1.
18. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
 - gassen bij de Boyle-temperatuur.
 - verdunde oplossingen.
 - ideale oplossingen.
19. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
 - 0.
 - de partiële druk van het gas.
 - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
20. De activiteit van een component in een oplossing heeft
- de dimensie mol/L.
 - de dimensie mol/kg.
 - dezelfde dimensie als de concentratie.
 - geen dimensie.
21. Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie
- constant.
 - minimaal.
 - maximaal.
 - een toenemende functie.
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
 - neemt toe.
 - neemt af.
 - streeft naar een maximum.
23. Met Legendre transformaties kan men
- overgaan van een gesloten naar een open systeem.
 - toestandsvariabelen manipuleren.
 - van toestandsfunctie veranderen.
 - Maxwell relaties vinden.
24. Met behulp van Euler's theorema kan
- een differentiaalvergelijking geïntegreerd worden.
 - een differentiaalvorm over de extensieve variabelen geïntegreerd worden.
 - een differentiaalvorm over de intensieve variabelen geïntegreerd worden.
 - een integraalvorm naar de extensieve variabelen gedifferentieerd worden.
25. Maxwell relaties geven verbanden tussen
- thermodynamische variabelen van verschillende systemen.
 - intensieve thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.
 - extensieve thermodynamische variabelen van een systeem.
 - thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.

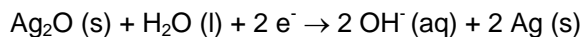
Opgave 2 (gewicht 2.5 uit 10 punten)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(K mol))	C_p (J/(K mol))
Zn (s)	0.0	-	41.6	8.5
ZnO (s)	-350.5	-320.5	43.7	40.3
Ag ₂ O (s)	-31.1	-11.2	121.3	65.9
Ag (s)	0.0	-	42.6	25.4

De zilveroxidebatterij is een batterij voor duurzame toepassingen. De halfreacties aan de elektroden zijn



en



- [60%] Bereken de open spanning en het maximale rendement van de batterij bij 37 °C.
- [40%] Bij een belasting van 100 μA geeft een 100 mAh zilveroxide batterij een klemspanning van 1.52 Volt. Bereken de warmteproductie in de batterij.

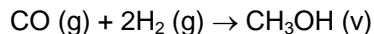
Opgave 3 (gewicht 2 uit 10 punten)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(K mol))	C_p (J/(K mol))
C (s)	0.0	-	5.7	8.5
O ₂ (g)	0.0	-	205.2	29.4
CO (g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1
CH ₃ OH (v)	-201.0	-162.3	239.9	44.1
HCOH (v)	-108.6	-102.5	218.8	35.4
H ₂ (g)	0.0	-	130.7	28.8

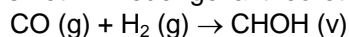
Beschouw de synthese van formaldehyde door dehydrogenering van methanol volgens



De methanol op zijn beurt kan worden gemaakt uit syngas, een mengsel van koolmonoxide en waterstof, volgens



en dus is het – in ieder geval theoretisch – mogelijk om formaldehyde direct uit syngas te maken volgens



- [40%] Demonstreer de geldigheid van de Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica aan de hand van deze syntheseroutes bij standaard temperatuur.
- [40%] Laat zien dat ook de temperatuurafhankelijkheid van de Gibbs energie voor beide syntheseroutes dezelfde is.
- [20%] Beargumenteer vanuit de berekende thermodynamische gegevens, dat de directe synthese-route van formaldehyde uit syngas niet realiseerbaar is.

Opgave 4 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Oxygen Solubility in Fresh Water - Salinity ~ 0

Solubility of Oxygen in Fresh Water - Salinity ~ 0										
Pressure abs	mm Hg	760			1520			3040		
	psi	14.7			29.3			58.7		
	bar	1			2			4		
	kPa	101.1			202.2			404.3		
Temperature		Solubility								
°C	°F	µMol	mg/l	ml/l	µMol	mg/l	ml/l	µMol	mg/l	ml/l
0	32	457	14.6	10.2	913	29.2	20.5	1823	58.4	40.9
5	41	399	12.8	9.1	798	25.5	18.2	1595	51.1	36.4
10	50	353	11.3	8.2	705	22.6	16.4	1411	45.1	32.8
15	59	315	10.1	7.5	630	20.2	14.9	1260	40.3	29.8
20	68	284	9.1	6.8	568	18.2	13.7	1137	36.4	27.3
25	77	258	8.3	6.3	517	16.5	12.6	1034	33.1	25.3
30	86	236	7.6	5.9	473	15.2	11.8	947	30.3	23.6
35	95	218	7	5.5	436	14	11	872	27.9	22.1
40	104	202	6.5	5.2	404	12.9	10.4	808	25.9	20.8
45	113	189	6	4.9	375	12	9.8	751	24	16.9
50	122	177	5.6	4.6	355	11.3	9.3	710	22.7	18.7

De Wet van Henry voorspelt een lineair verband tussen de oplosbaarheid van zuurstof in water en de partiële druk van zuurstof boven het water. De evenredigheid tussen de molfractie in water opgeloste stof en de druk in de gasfase wordt door de Henry constante beschreven. Bovenstaande tabel geeft de opgeloste hoeveelheid zuurstof in zuiver water met daarboven 100% zuurstof.

- [50%] Bepaal met behulp van bovenstaande tabel de waarde van de Henry constante (dimensieloos!) bij 25 °C.
- [50%] Bepaal met behulp van bovenstaande tabel de oplos-enthalpie van zuurstof in water.

Opgave 5 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

“Blauwe energie is de werktitel voor de energie die kan worden gewonnen door het verschil in zoutconcentratie tussen zeewater en zoetwater. Er bestaan twee manieren om dit te doen: door toepassing van *reverse elektrolysis* (RED) of door *pressure retarded osmosis* (PRO) met ionen specifieke membranen. Het afvalproduct van beide processen is brak water.” (Bron: http://nl.wikipedia.org/wiki/Blauwe_energie).

In deze opgave zullen we het potentieel van deze technologie berekenen aan de hand van een modelberekening. Twee tanks, de ene bevat zuiver water en de andere bevat een waterige oplossing met molfractie opgeloste stof x . De tanks worden met elkaar verbonden met behulp van een semi-permeabel membraan dat wel water doorlaat maar niet de opgeloste stof. Zodra de tanks verbonden zijn stroomt er water naar de tank met de oplossing.

- [30%] Bereken het maximale Gibbs energieverval voor dit proces. Verloopt dit proces spontaan?
- [30%] De stroming naar de tank met de oplossing kan worden gestopt door de druk in deze tank te verhogen ten opzichte van die met zuiver water. Wat is de maximale druk die hiervoor nodig is?
- [20%] Het drukverschil dat volgt uit de modelberekening verschilt van dat genoemd in het stukje van Wikipedia. Geef daarvoor tenminste een mogelijke verklaring.
- [20%] Bespreek voor dit proces ook de enthalpieverandering en het maximale rendement. Hoe wordt aan de Eerste Hoofdwet voldaan?

Hertentamen Chemische Thermodynamica

Vrijdag 20 augustus 2010

Opgave 1 (gewicht 2.5 uit 10 punten) voor MST/LST

- Bij toenemende temperatuur en constante druk neemt het molair volume van lucht
 - toe.
 - niet af of toe, blijft dezelfde.
 - op.
 - af.
- Het absolute nulpunt van de thermodynamische temperatuurschaal
 - ligt bij het kookpunt van Helium.
 - is experimenteel niet meetbaar.
 - wordt experimenteel gemeten door moleculen in een val te houden.
 - ligt bij het vriespunt van water.
- Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energieverschil $\Delta G = G_B - G_A$
 - < 0
 - $= 0$
 - ≈ 0
 - > 0
- De Gibbs energie is een toestandsfunctie die niet van waarde verandert bij constante
 - druk, enthalpie en samenstelling.
 - druk, temperatuur en molair volume.
 - druk, temperatuur en samenstelling.
 - druk, entropie en samenstelling.
- Voor een mengsel van n componenten met molfracties x_j geldt voor de molaire Gibbs vormingsenergie
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\circ$
 - $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\circ + RT \ln x_j]$
 - $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\circ + RT \ln x_j]$
- De uitspraak "de enthalpie $H(p, T, \{n_j\})$ is een toestandsfunctie" houdt in, dat er geen enthalpieverschil is tussen twee toestanden van een systeem bij gelijkblijvende
 - druk, entropie en warmtecapaciteit.
 - druk, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, temperatuur en chemische samenstelling.
 - volume, entropie en warmtecapaciteit.
- Met de relatie van Gibbs-Helmholtz kan uit de Gibbs energie en de enthalpie
 - de absolute vormingsentropie van een stof bepaald worden
 - de entropieverandering van een proces bepaald worden.
 - de vormingstemperatuur van een stof bepaald worden.
 - de vormingstemperatuurverandering van een stof bepaald worden.
- De reactie enthalpie geeft
 - het verschil tussen begin- en eindtoestand van een chemische reactie.
 - de verandering van de enthalpie met de reactievoortgang.
 - de maximale hoeveelheid arbeid die uit een reactie kan voortkomen.
 - aan of een chemische reactie reversibel of irreversibel is.
- De evenwichtsconstante van een chemische reactie is gelijk aan

- $\exp\{-\Delta_r S^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r H^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r G^\circ / (RT)\}$.
 - $\exp\{-\Delta_r A^\circ / (RT)\}$.
10. De reactie-enthalpie bepaalt van de evenwichtsconstante
- de drukafhankelijkheid.
 - de reversibiliteit.
 - de volume-verandering.
 - de temperatuur-afhankelijkheid.
11. Een fasendiagram is een
- grafiek waaruit het fasegedrag van een stof blijkt.
 - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand de fase met de hoogste Gibbs energie is aangegeven.
 - verzameling punten die aangeven wanneer een stof zich in de laagste Gibbs energietoestand bevindt.
 - diagram waaruit voor elke evenwichtstoestand, bepaald door toestandsvariabelen zoals druk en temperatuur, de voorkeursfase is af te lezen.
12. Een fasengrens is
- een lijn die twee fasengebieden snijdt.
 - de verbindingslijn tussen twee fasengebieden.
 - de verzameling evenwichtstoestanden waarbij de twee naastliggende fasen dezelfde Gibbs energie hebben.
 - de energiebarrière tussen twee fasen.
13. Het coëxistentiegebied is
- de verzameling evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar in evenwicht kunnen bestaan.
 - de projectie van een tweefasenlijn op een extensieve variabele.
 - het gebied waarin met de hefboomregel de compositie van de fasen bepaald kan worden.
 - de verzameling niet-evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar bestaan zonder in evenwicht te zijn.
14. Met de Clapeyron vergelijking kan met de helling van de fasenlijn
- de orde van de fasenovergang bepaald worden.
 - het teken van de fasenovergang bepaald worden.
 - de stabiliteit van de fasen bepaald worden.
 - de aard van de molaire volumeverandering bepaald worden.
15. De Wet van de Corresponderende Toestanden zegt dat
- een systeem zich overal in de wereld op dezelfde manier gedraagt.
 - alle vloeistof-dampsystemen zich hetzelfde gedragen.
 - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen identiek zijn mits zij worden geschaald met de kritische temperatuur, druk en molair volume.
 - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen op elkaar afgebeeld kunnen worden als de kookpunten gelijk worden gelegd.
16. De kooklijn ligt ten opzichte van de damplijn
- hoger in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.
 - hoger in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
 - lager in een Tx-diagram en hoger in een px diagram.
 - lager in een Tx-diagram en lager in een px diagram.
17. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
 - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
 - 0.
 - 1.

18. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
 - gassen bij de Boyle-temperatuur.
 - verdunde oplossingen.
 - ideale oplossingen.
19. De fugaciteit van een gas wordt bij lagere druk gelijk aan
- 1.
 - 0.
 - de partiële druk van het gas.
 - de fugaciteitscoëfficiënt van het gas.
20. De activiteit van een component in een oplossing heeft
- de dimensie mol/L.
 - de dimensie mol/kg.
 - dezelfde dimensie als de concentratie.
 - geen dimensie.
21. Voor een gesloten en geïsoleerd systeem is de inwendige energie
- constant.
 - minimaal.
 - maximaal.
 - een toenemende functie.
22. De entropie van een gesloten en geïsoleerd systeem
- streeft naar een minimum.
 - neemt toe.
 - neemt af.
 - streeft naar een maximum.
23. Met Legendre transformaties kan men
- overgaan van een gesloten naar een open systeem.
 - toestandsvariabelen manipuleren.
 - van toestandsfunctie veranderen.
 - Maxwell relaties vinden.
24. Met behulp van Euler's theorema kan
- een differentiaalvergelijking geïntegreerd worden.
 - een differentiaalvorm over de extensieve variabelen geïntegreerd worden.
 - een differentiaalvorm over de intensieve variabelen geïntegreerd worden.
 - een integraalvorm naar de extensieve variabelen gedifferentieerd worden.
25. Maxwell relaties geven verbanden tussen
- thermodynamische variabelen van verschillende systemen.
 - intensieve thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.
 - extensieve thermodynamische variabelen van een systeem.
 - thermodynamische variabelen van een toestandsfunctie.

Opgave 1 (gewicht 2.5 uit 10 punten) **voor TA**

1. Bij toenemende temperatuur en constante druk neemt het molair volume van lucht

- toe.
- niet af of toe, blijft dezelfde.
- op.
- af.

2. De viriaalexpanctie, gegeven door

$$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B_2}{V_m} + \dots \right\},$$

kan gezien worden als een correctie op de ideale gaswet. Die correctie is klein, zolang het gas

- een Boyle gas is.
 - niet kookt.
 - ongeladen is.
 - ver van een fasenovergang is.
3. Een proces kan spontaan verlopen van een toestand A naar een toestand B als het Gibbs energieverval $\Delta G = G_B - G_A$

- < 0
- $= 0$
- ≈ 0
- > 0

4. De uitdrukking $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$ houdt in dat voor het Gibbs energieverval tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de druk verschilt geldt

- $\Delta G = (V_B - V_A) p$
- $\Delta G = \Delta V (p_B - p_A)$
- $\Delta G = (V_B - V_A) \Delta p$
- $\Delta G = V (p_B - p_A)$

5. De uitdrukking $dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$ houdt in dat voor het Gibbs energieverval tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt

- $\Delta G = -(S_B - S_A) T$
- $\Delta G = -(S_B - S_A) \Delta T$
- $\Delta G = -S (T_B - T_A)$
- $\Delta G = -\Delta S (T_B - T_A)$

6. Voor een mengsel van n componenten met molfracties x_j geldt voor de molare Gibbs vormingsenergie

- $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j \mu_j^\ominus$
- $G_m \approx RT \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j$
- $G_m \approx \sum_{j=1}^n [x_j \mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$
- $G_m \approx \sum_{j=1}^n x_j [\mu_j^\ominus + RT \ln x_j]$

7. De Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica houdt in dat wanneer zowel niet-expansie-arbeid als warmte met een systeem wordt uitgewisseld de enthalpie van het systeem niet verandert zolang

- zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden toegevoegd.
- de aan het systeem toegevoegde warmte volledig wordt omgezet in arbeid.
- de aan het systeem toegevoegde warmte volledig wordt omgezet in uitzetting.
- zowel de warmte als de arbeid aan het systeem worden onttrokken.

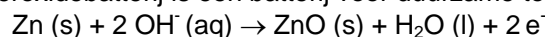
8. De uitdrukking $dH = (1 - \alpha T)Vdp + c_p dT + \sum_j \Delta_f H_j^\circ dn_j$ houdt in dat voor het enthalpieverschil tussen twee toestanden A en B van een vloeistof waarbij alleen de temperatuur verschilt geldt
- $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})T$
 - $\Delta H = c_p (T_B - T_A)$
 - $\Delta H = (c_{p,B} - c_{p,A})\Delta T$
 - $\Delta H = \Delta c_p (T_B - T_A)$
9. Het maximale rendement van een spontaan verlopend exotherm proces met Gibbs energieverandering ΔG en enthalpieverandering ΔH is
- 0
 - $|\Delta G/\Delta H|$
 - $|\Delta H/\Delta G|$
 - 1
10. Met de relatie van Gibbs-Helmholtz kan uit de Gibbs energie en de enthalpie
- de absolute vormingsentropie van een stof bepaald worden
 - de entropieverandering van een proces bepaald worden.
 - de vormingstemperatuur van een stof bepaald worden.
 - de vormingstemperatuurverandering van een stof bepaald worden.
11. De ongelijkheid van Clausius houdt in dat bij een proces
- entropie wordt geproduceerd.
 - warmte wordt geproduceerd.
 - arbeid wordt geproduceerd.
 - enthalpie wordt geproduceerd.
12. De uitspraak "bij elk proces wordt entropie geproduceerd" is
- waar, omdat bij elk proces massa-, warmte- of andere stromen bestaan.
 - waar, omdat bij elk proces onderdelen bewegen.
 - waar, omdat elk proces warmte met de omgeving uitwisselt.
 - niet waar, omdat er processen zijn die geen warmte produceren.
13. De hefboomregel toegepast in een tweefasengebied geeft
- de stabiliteit van het evenwicht.
 - de verhouding van de hoeveelheden materiaal in de coëxisterende fasen.
 - de verhouding van de samenstellingen van de coëxisterende fasen.
 - de druk die de ene fase uitoefent op de andere fase.
14. Volgens Trouton's regel is
- de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 Watt.
 - de standaard verdampingsenthalpie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/mol.
 - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/(K mol).
 - de standaard verdampingsentropie voor een willekeurige stof ongeveer 85 J/K.
15. Met de Clapeyronvergelijking kan met de helling van de fasenlijn
- de orde van de fasenovergang bepaald worden.
 - het teken van de fasenovergang bepaald worden.
 - de stabiliteit van de fasen bepaald worden.
 - de aard van de molaire volumeverandering bepaald worden.
16. Met de Clausius-Clapeyronvergelijking berekent men
- de dampspanning bij een andere temperatuur dan de standaard temperatuur.
 - de smelttemperatuur.
 - de logarithme van de helling van de smeltlijn.
 - de stollingsenthalpie.
17. De Wet van de Corresponderende Toestanden zegt dat
- een systeem zich overal in de wereld op dezelfde manier gedraagt.
 - alle vloeistof-dampsystemen zich hetzelfde gedragen.

- de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen identiek zijn mits zij worden geschaald met de kritische temperatuur, druk en molair volume.
 - de fasendiagrammen van vloeistof-dampsystemen op elkaar afgebeeld kunnen worden als de kookpunten gelijk worden gelegd.
18. Volgens de wet van Dalton
- zijn alle gassen gelijk.
 - mag men geen onderscheid maken tussen verschillende gascomponenten.
 - draagt elke gascomponent bij aan de totaaldruk evenredig met de molfractie van die component.
 - is de som van de molfracties gelijk aan de totale druk van het gasmengsel.
19. Voor ideale menging is de enthalpieverandering
- evenredig met de oplosbaarheidsparameter.
 - evenredig met het aantal moleculaire AB-paren.
 - 0.
 - 1.
20. Van 't Hoff's wet voor de osmotische druk geldt voor
- ideale gassen.
 - gassen bij de Boyle-temperatuur.
 - verdunde oplossingen.
 - ideale oplossingen.
21. Het coëxistentiegebied is
- de verzameling evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar in evenwicht kunnen bestaan.
 - de projectie van een tweefasenlijn op een extensieve variabele.
 - het gebied waarin met de hefboomregel de compositie van de fasen bepaald kan worden.
 - de verzameling niet-evenwichtstoestanden waarbij twee fasen naast elkaar bestaan zonder in evenwicht te zijn.
22. Voorbeelden van fasepunten zijn
- kritisch punt, dauwpunt en tripelpunt.
 - kookpunt, tripelpunt en eutectisch punt.
 - vriespunt, kookpunt en dauwpunt.
 - kritisch punt, tripelpunt en eutectisch punt.
23. Uit een vloeistof-vloeistof fasendiagram kan men
- de maximale oplosbaarheid van de ene vloeistof in de andere bij een bepaalde temperatuur vinden.
 - de oppervlaktespanning tussen de twee vloeistoffen bepalen.
 - de maximale oplosbaarheid van een vaste stof in een mengsel van twee vloeistoffen bij een bepaalde mengverhouding vinden.
 - de gemiddelde dichtheid van een vloeistof-vloeistof mengsel bepalen.
24. Bij een eutectisch punt in een vast-vloeistof diagram
- treedt spontane fasenscheiding op.
 - gaat vloeistof over in vaste stof zonder volumeverandering.
 - zijn vloeistof en vaste stof in evenwicht bij dezelfde compositie.
 - verandert de druk niet tijdens een fasenovergang.
25. Bij een congruent smeltpunt
- ontstaat een vaste verbinding met dezelfde samenstelling als de smelt.
 - ontstaat een vaste stof met dezelfde samenstelling als de smelt.
 - lopen de fasenlijnen symmetrisch uiteen.
 - ontspringen de fasenlijnen onder dezelfde hoek.

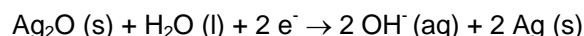
Opgave 2 (gewicht 2.5 uit 10 punten)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(K mol))	C_p (J/(K mol))
Zn (s)	0.0	-	41.6	8.5
ZnO (s)	-350.5	-320.5	43.7	40.3
Ag ₂ O (s)	-31.1	-11.2	121.3	65.9
Ag (s)	0.0	-	42.6	25.4

De zilveroxidebatterij is een batterij voor duurzame toepassingen. De halfreacties aan de elektroden zijn



en



- a. [60%] Bereken de open spanning en het maximale rendement van de batterij bij 37 °C.

Methode: De open spanning wordt gegeven door

$$E = \frac{\Delta_r G}{\nu_e F}$$

met $\Delta_r G$ de Gibbs reactie-energie bij temperatuur T berekend als

$$\Delta_r G(T) = \nu \cdot (\Delta_r G^\circ - (T - T^\circ) S^\circ)$$

Het maximale rendement wordt berekend met

$$\eta_{\max} = \min\left(\frac{|\Delta_r G|}{\Delta_r H}, 1\right)$$

met $\Delta_r G$ de Gibbs reactie-energie bij temperatuur T berekend als boven en $\Delta_r H$ de reactie-enthalpie bij temperatuur T berekend als

$$\Delta_r H(T) = \nu \cdot (\Delta_r H^\circ + (T - T^\circ) C_p)$$

Uitwerking:

Uit de electrodereacties blijkt dat de stoichiometrische coëfficiënt van de reactie gelijk is aan 2.

De totaalreactie is gegeven door $\text{Zn (s)} + \text{Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{ZnO (s)} + 2 \text{Ag (s)}$

$$E = \frac{|\Delta_r G|}{\nu_e F} = \frac{\left(\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left(\begin{matrix} 0 \\ -11.2 \\ -320.5 \\ 0 \end{matrix} \right) 10^3 - (37.0 - 25.0) \left(\begin{matrix} 41.6 \\ 43.7 \\ 121.3 \\ 42.6 \end{matrix} \right) \right|}{2 \times 96485} \text{ V} = 1.60 \text{ V}$$

$$\eta_{\max} = \frac{|\Delta_r G|}{\Delta_r H} = \min \left(\frac{\left(\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left(\begin{matrix} 0 \\ -11.2 \\ -320.5 \\ 0 \end{matrix} \right) 10^3 - (37.0 - 25.0) \left(\begin{matrix} 41.6 \\ 121.3 \\ 43.7 \\ 42.6 \end{matrix} \right) \right|}{\left(\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 2 \end{matrix} \right) \cdot \left(\begin{matrix} 0 \\ -31.1 \\ -350.5 \\ 0 \end{matrix} \right) 10^3 + (37.0 - 25.0) \left(\begin{matrix} 8.5 \\ 65.9 \\ 40.3 \\ 25.4 \end{matrix} \right) \right|}, 1 \right) = 0.97$$

Beschouwing: De open spanning is vrij hoog voor een batterij, ter vergelijking voor de alkaline batterij vindt men 1.5 V. Het maximale rendement van 97% is gebruikelijk voor een batterij. Het aantal significante cijfers is in overeenstemming met de gegevens 2 à 3 op grond van de nauwkeurigheid van de gegevens.

- b. [40%] Bij een belasting van $100 \mu\text{A}$ geeft een 100mAh zilveroxide batterij een klemspanning van 1.52 Volt . Bereken de warmteproductie in de batterij.

Methode: Alle energie die niet wordt omgezet in elektrische energie wordt omgezet in warmte, dus

$$Q = (E - E_{\text{exp}}) \times I$$

Uitwerking: $Q = (1.60 - 1.52) \times 100 \cdot 10^{-6} \text{ W} = 8 \mu\text{W}$

Beschouwing: De warmteproductie is maar 5% van de geleverde energie en bovendien vrij klein. De significantie is 1 a 2 cijfers.

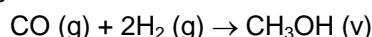
Opgave 3 (gewicht 2 uit 10 punten)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/(K mol))	C_p (J/(K mol))
C (s)	0.0	-	5.7	8.5
O ₂ (g)	0.0	-	205.2	29.4
CO (g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1
CH ₃ OH (v)	-201.0	-162.3	239.9	44.1
HCOH (v)	-108.6	-102.5	218.8	35.4
H ₂ (g)	0.0	-	130.7	28.8

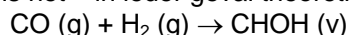
Beschouw de synthese van formaldehyde door dehydrogenering van methanol volgens



De methanol op zijn beurt kan worden gemaakt uit syngas, een mengsel van koolmonoxide en waterstof, volgens



en dus is het – in ieder geval theoretisch – mogelijk om formaldehyde direct uit syngas te maken volgens



- a. [40%] Demonstreer de geldigheid van de Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica aan de hand van deze syntheseroutes bij standaard temperatuur.

Methode: Volgens de tweede hoofdwet is de reactie Gibbs energie onafhankelijk van de syntheseroute. Deze kan voor de directe zowel als voor de indirecte route langs methanol berekend worden met

$$\Delta_r G = \underline{\nu} \cdot \Delta_r G^\circ$$

Uitwerking:

Formaldehyde uit methanol:
$$\Delta_r G_{m-f} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -162.3 \\ -102.5 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ kJ/mol} = 59.8 \text{ kJ/mol}$$

Methanol uit syngas:
$$\Delta_r G_{s-m} = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -137.2 \\ 0 \\ -162.3 \end{pmatrix} \text{ kJ/mol} = -25.1 \text{ kJ/mol}$$

Formaldehyde uit syngas:
$$\Delta_r G_{s-f} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -137.2 \\ 0 \\ -102.5 \end{pmatrix} \text{ kJ/mol} = 34.7 \text{ kJ/mol}$$

Beschouwing: Voor de samengestelde route is de totale Gibbs reactie energie de som van die van de afzonderlijke routes, $59.8 + (-25.1) = 34.7$ kJ/mol en dat is hetzelfde – binnen de nauwkeurigheid van de tabel (3 a 4 significante cijfers) als de directe route. De tweede hoofdwet geldt dus voor deze synthese.

- b. [40%] Laat zien dat ook de temperatuurafhankelijkheid van de Gibbs energie voor beide syntheseroutes dezelfde is.

Methode: De temperatuurafhankelijkheid van de Gibbs reactie-energie wordt gegeven door de reactie-entropie. Deze kan dus voor de directe zowel als voor de indirecte route langs methanol berekend worden met

$$\Delta_r S = \underline{\nu} \cdot S^\circ$$

Uitwerking:

Formaldehyde uit methanol:
$$S_{m-f} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 239.9 \\ 218.8 \\ 130.7 \end{pmatrix} \text{ J/(Kmol)} = 109.6 \text{ J/(Kmol)}$$

Methanol uit syngas:
$$S_{s-m} = \begin{pmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 197.7 \\ 130.7 \\ 239.9 \end{pmatrix} \text{ J/(Kmol)} = -219.2 \text{ J/(Kmol)}$$

Formaldehyde uit syngas:
$$S_{s-f} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 197.7 \\ 130.7 \\ 218.7 \end{pmatrix} \text{ J/(Kmol)} = -109.6 \text{ kJ/mol}$$

Beschouwing: Voor de samengestelde route is de totale reactie-entropie de som van die van de afzonderlijke routes, $109.6 + (-219.2) = -109.6 \text{ J/(Kmol)}$ en dat is hetzelfde – binnen de nauwkeurigheid van de tabel (3 a 4 significante cijfers) als de directe route. De tweede hoofdwet geldt dus voor deze routes voor alle temperaturen.

- c. [20%] Beargumenteer vanuit de berekende thermodynamische gegevens, dat de directe syntheseroute van formaldehyde uit syngas niet realiseerbaar is.

De reactie Gibbs-energie van de directe route is positief voor alle termen, want zij is het bij standaardtemperatuur en – door de negatieve reactie-entropie – ook voor alle andere temperaturen. Volgens de tweede hoofdwet kan de reactie dan niet spontaan verlopen en dat maakt deze route onrealiseerbaar.

Opgave 4 (gewicht 1.5 uit 10 punten)

Oxygen Solubility in Fresh Water - Salinity ~ 0

Solubility of Oxygen in Fresh Water - Salinity ~ 0										
Pressure abs	mm Hg	760			1520			3040		
	psi	14.7			29.3			58.7		
	bar	1			2			4		
	kPa	101.1			202.2			404.3		
Temperature		Solubility								
°C	°F	µMol	mg/l	ml/l	µMol	mg/l	ml/l	µMol	mg/l	ml/l
0	32	457	14.6	10.2	913	29.2	20.5	1823	58.4	40.9
5	41	399	12.8	9.1	798	25.5	18.2	1595	51.1	36.4
10	50	353	11.3	8.2	705	22.6	16.4	1411	45.1	32.8
15	59	315	10.1	7.5	630	20.2	14.9	1260	40.3	29.8
20	68	284	9.1	6.8	568	18.2	13.7	1137	36.4	27.3
25	77	258	8.3	6.3	517	16.5	12.6	1034	33.1	25.3
30	86	236	7.6	5.9	473	15.2	11.8	947	30.3	23.6
35	95	218	7	5.5	436	14	11	872	27.9	22.1
40	104	202	6.5	5.2	404	12.9	10.4	808	25.9	20.8
45	113	189	6	4.9	375	12	9.8	751	24	16.9
50	122	177	5.6	4.6	355	11.3	9.3	710	22.7	18.7

De Wet van Henry voorspelt een lineair verband tussen de oplosbaarheid van zuurstof in water en de partiële druk van zuurstof boven het water. De evenredigheid tussen de molfractie in water opgeloste stof en de druk in de gasfase wordt door de Henry constante beschreven. Bovenstaande tabel geeft de opgeloste hoeveelheid zuurstof in zuiver water met daarboven 100% zuurstof.

- a. [50%] Bepaal met behulp van bovenstaande tabel de waarde van de Henry constante (dimensieloos!) bij 25 °C.

Methode: De Henry constante is gegeven door

$$x_{\text{O}_2(\text{aq})} = K_H \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$$

In termen van de getabelleerde variabelen is dat

$$c_{\text{O}_2(\text{aq})} = K_H \frac{1}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$$

met $V_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ mL/mol}$ het molair volume van water.

Uitwerking: $K_H = 258 \cdot 10^{-6} \times 18 \cdot 10^{-3} = 4.6 \cdot 10^{-6}$

Beschouwing: De Henry constante is klein hetgeen te verwachten is gezien de geringe hoeveelheid zuurstof die oplost. De nauwkeurigheid is – op grond van de gegevens – 2 significante cijfers.

- b. [50%] Bepaal met behulp van bovenstaande tabel de oplos-enthalpie van zuurstof in water.

Methode: Gebruik de Wet van Van 't Hoff

$$\frac{d \ln K_H}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{\text{solv}} H^\ominus}{R}$$

Het differentiaalcoëfficiënt kan worden benaderd door een differentiecoëfficiënt van de waarden bij twee temperaturen.

Uitwerking: Voor 50 °C vinden we voor de Henry constante $K_H = 177 \cdot 10^{-6} \times 18 \cdot 10^{-6} = 3.2 \cdot 10^{-9}$ zodat

$$\Delta_{\text{solv}} H^\ominus = -R \frac{\Delta \ln K_H}{\Delta(1/T)} = -8.314 \frac{\ln(4.6 \cdot 10^{-9}) - \ln(3.2 \cdot 10^{-9})}{\frac{1}{273+25} - \frac{1}{273+50}} \text{ J/mol} = -12 \text{ kJ/mol}$$

Beschouwing: De oplosbaarheid neemt af met de temperatuur, dus de oplos-enthalpie is negatief. De nauwkeurigheid is – op grond van de gegevens – 2 significante cijfers.

Opgave 5 voor MST/LST (gewicht 1.5 uit 10 punten)

“Blauwe energie is de werktitel voor de energie die kan worden gewonnen door het verschil in zoutconcentratie tussen zeewater en zoetwater. Er bestaan twee manieren om dit te doen: door toepassing van *reverse elektrolysis* (RED) of door *pressure retarded osmosis* (PRO) met ionen specifieke membranen. Het afvalproduct van beide processen is brak water.” (Bron: http://nl.wikipedia.org/wiki/Blauwe_energie).

In deze opgave zullen we het potentieel van deze technologie berekenen aan de hand van een modelberekening. Twee tanks, de ene bevat zuiver water en de andere bevat een waterige oplossing met molfractie opgeloste stof x . De tanks worden met elkaar verbonden met behulp van een semi-permeabel membraan dat wel water doorlaat maar niet de opgeloste stof. Zodra de tanks verbonden zijn stroomt er water naar de tank met de oplossing.

- a. [30%] Bereken het maximale Gibbs energieverval voor dit proces. Verloopt dit proces spontaan?

Voor menging is de Gibbs-energieverandering

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

met x de molfractie.

Omdat molfracties altijd waarden hebben tussen de 0 en 1, is de mengentropie altijd negatief: het proces verloopt spontaan. De grootste absolute waarde is $0.69RT \approx 1.7 \text{ kJ/mol water}$ (n is het totaal aantal mol).

- b. [30%] De stroming naar de tank met de oplossing kan worden gestopt door de druk in deze tank te verhogen ten opzichte van die met zuiver water. Wat is de maximale druk die hiervoor nodig is?

Het drukverschil dat de stroming zal stoppen maakt ook het Gibbs energieverval gelijk aan 0, dus

$$\Delta p = \frac{\Delta_{\text{mix}} G}{V_w} \approx \frac{8.314 \times 300 \times \ln 2}{18 \cdot 10^{-6}} \text{ Pa} = 960 \text{ Bar}$$

waarbij het effect van de opgeloste stof op het molaire volume is verwaarloosd.

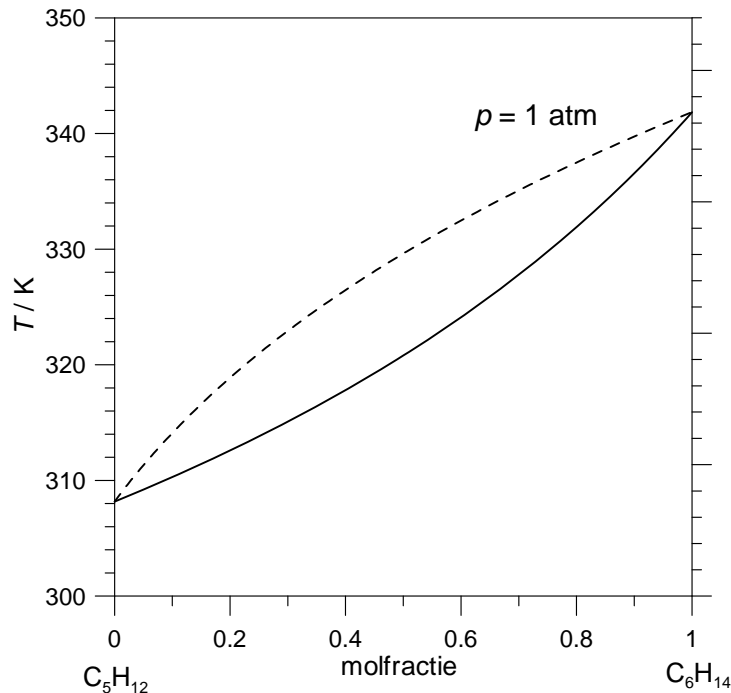
- c. [20%] Het drukverschil dat volgt uit de modelberekening verschilt van dat genoemd in het stukje van Wikipedia. Geef daarvoor tenminste een mogelijke verklaring.

De modelberekening gaat uit van het maximale entropieverval, in werkelijkheid is dat aanzienlijk kleiner. Om stroming mogelijk te maken door het membraan en door de turbine zal er een aanmerkelijke drukval zijn.

- d. [20%] Bespreek voor dit proces ook de enthalpieverandering en het maximale rendement. Hoe wordt aan de Eerste Hoofdwet voldaan?

In het model is geen enthalpieverandering, dus het maximale rendement is 100%. Dit betekent wel dat geleverde arbeid wordt gecompenseerd door een warmtestroom naar de installatie; immers de temperatuur werd constant verondersteld.

Opgave 5 voor TA (gewicht 1.5 uit 10 punten)



In een industrieel proces moet pentaan, dat is verontreinigd met een molfractie van 30 % hexaan, worden gezuiverd voor hergebruik. In deze opgave onderzoeken we de mogelijkheid om die zuivering in een of twee stappen te kunnen uitvoeren bij de omgevingsdruk van 1 atm waarbij we aannemen dat het mengsel van pentaan en hexaan zich gedraagt als een ideaal mengsel.

- a. [10%] In het bovenstaande Txy-diagram staan twee fasenlijnen getekend, die het Txy-vlak verdelen in drie fasengebieden. Geef in een schets van het Txy-diagram aan welke fase bij welk gebied hoort en benoem de fasenlijnen.

Boven naar beneden: V – damplijn – V&L – kooklijn - L

- b. [10%] Tot welke temperatuur moeten we het verontreinigde pentaanmengsel brengen om de eerste zuiveringsstap te kunnen laten plaatsvinden? Geef dat aan in de schets.

Ongeveer 315 K

- c. [20%] Bij de eerste scheidingsstap ontstaat een mengsel dat rijker is aan pentaan dan het oorspronkelijke mengsel. Wat is de molfractie hexaan in het verrijkte mengsel? Geef dat aan in de schets.

Ongeveer 10%

- d. [40%] Uit de temperatuurafhankelijkheid van de dampspanning van de zuivere componenten van het mengsel is gevonden dat

$$\frac{d \ln(p/p^0)}{d(1/T)} = \begin{cases} -3.24 \cdot 10^3 \text{ K} & \text{voor pentaan} \\ -3.66 \cdot 10^3 \text{ K} & \text{voor hexaan} \end{cases}$$

Bereken hiermee de hoeveelheid warmte (enthalpie) die nodig is voor het ontstaan van het verrijkte gasmengsel.

Methode: Met de Clausius Clapeyron relatie kan uit de gegevens de verdampingswarmte van de componenten worden bepaald,

$$\frac{d \ln(p/p^0)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$$

en vervolgens kan de verdampingswarmte van het mengsel worden berekend met

$$\Delta_{\text{vap}} H_{5\&6} = x_5 \Delta_{\text{vap}} H_5 + x_6 \Delta_{\text{vap}} H_6$$

Uitwerking: $\Delta_{\text{vap}} H_5 = 3.24 \times 8.314 \text{ kJ/mol} = 26.9 \text{ kJ/mol}$ en $\Delta_{\text{vap}} H_6 = 3.66 \times 8.314 \text{ kJ/mol} = 30.4 \text{ kJ/mol}$,
waarmee $\Delta_{\text{vap}} H_{5\&6} = 0.9 \times 26.9 + 0.1 \times 30.4 \text{ kJ/mol} = 27.3 \text{ kJ/mol}$.

Beschouwing: het grootste deel dat verdampt wordt is pentaan en de benodigde verdampingswarmte ligt dus dicht bij die waarde. De nauwkeurigheid is 3 significante cijfers op grond van de gegevens.

De zuiverheid van het verrijkte gasmengsel kan worden verhoogd door nog een tweede scheidingsstap uit te voeren. Daartoe wordt het na de eerste scheiding verkregen mengsel eerst gecondenseerd.

- e. [20%] Bij welke temperatuur moeten we het condensaat brengen om de tweede zuivering te kunnen laten plaatsvinden en wat is de molfractie van de hexaanverontreiniging in het resulterende pentaanmengsel? Geef dat aan in de schets.

Ongeveer 310 K, 3 %.