

## **Tentamen Thermodynamica**

**23-10-2007**

Per vraag worden maximaal 10 punt toegekend. Een totaal van 30 punten betekent een eindcijfer 10. Onderdelen h. en i. van Vraag 3 zijn bonus opgaven die je niet hoeft te beantwoorden om een 10 te krijgen. Wel kun je daarmee maximaal 3 extra punten krijgen waarmee je een eindcijfer lager dan 10 kunt opkrikken.

**Naam:**

**Adres:**

**Plaats:**

**Studentnummer:**

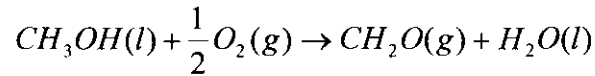
### Vraagstuk 1

- a. Geef een formulering van de eerste hoofdwet.
- b. Bereken  $C_p - C_v$  voor een ideaal gas.
- c. Tijdens welk proces van een ideaal gas geldt dat het product  $VT^c$  met  $c = C_{v,m} / R$  constant blijft?
- d. In een "hot pack" vindt de reactie  $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$  plaats.  
Gegeven is dat  $\Delta_f H^\theta(Fe_2O_3, s) = -826 kJ/mol$ . Hoeveel warmte komt er per mol  $Fe(s)$  vrij? Waarom is ijzer in poedervorm aanwezig?
- e. Geef een formulering van de tweede hoofdwet.
- f. Wat is het verschil tussen een gesloten en een geïsoleerd systeem?
- g. Voor de smeltwarmte van  $H_2O$  bij  $273.15 K$  geldt  $\Delta_{fus} H^\theta = 6.008 kJ/mol$ .  
Bereken de entropieverandering  $\Delta_{fus} S^\theta$  bij deze overgang.
- h. De molaire entropieverandering van een zuiver kristallijne stof die bij constante druk wordt verwarmd van het absolute nulpunt naar een iets hogere temperatuur  $T$  wordt gegeven door  $S(T) = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT$ , aannemende dat er in het temperatuur traject geen faseovergangen plaatsvinden. Welke eigenschap zorgt er voor dat de integraal een eindig antwoord oplevert?
- i. Welke wiskundige relatie stelt ons in staat De Maxwell relatie  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  af te leiden uit  $dG = Vdp - SdT$ ?
- j. Bereken  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  voor een ideaal gas.

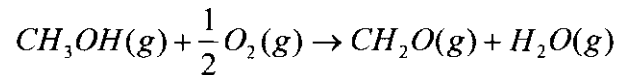
**Ruimte voor Vraagstuk 1**

## Vraagstuk 2

Beschouw de verbranding van methanol tot methanal en water:



- a. Bereken  $\Delta_r H^\theta$ ,  $\Delta_r S^\theta$  en  $\Delta_r G^\theta$  voor deze reactie bij 298K .
- b. Bereken nu de standaard reactieenthalpie  $\Delta_r H^\theta$  bij 398K voor



- c. Bereken de entropieverandering  $\Delta_{\text{vap}} S^\theta$  voor  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  bij hun respectievelijke kooktemperaturen  $T_b$ .
- d. Bereken de standaard molaire entropie  $S_m^\theta$  van  $\text{O}_2(g)$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ ,  $\text{CH}_2\text{O}(g)$  en  $\text{H}_2\text{O}(g)$  bij 398K aannemende dat de gegeven  $C_{p,m}^\theta$ 's binnen een fase onafhankelijk van de temperatuur zijn.
- e. Bereken de standaard reactie Gibbs vrije energie  $\Delta_r G^\theta$  bij 398K .

Gegeven

| stof                   | $\Delta_f H^\theta(298K)$<br>kJ/mol | $S_m^\theta(298K)$<br>JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> | $C_{p,m}^\theta(l)$<br>JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> | $T_b$<br>K | $\Delta_{\text{vap}} H^\theta$<br>kJ/mol | $C_{p,m}^\theta(g)$<br>JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> |
|------------------------|-------------------------------------|--|---|------------|--|---|
| $\text{O}_2$           |                                     | 205.14   |   |            |  | 29.36   |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | -238.7                              | 126.80   | 81.60   | 337.6      | 35.3                                     | 43.89   |
| $\text{CH}_2\text{O}$  | -108.6                              | 218.77   |   |            |  | 35.40   |
| $\text{H}_2\text{O}$   | -285.8                              | 188.83   | 75.29   | 373.2      | 40.7                                     | 33.58   |

**Ruimte voor Vraagstuk 2**

### Vraagstuk 3.

Beschouw de volgende **reversibele** kringloop van  $n$  mol van een **ideaal** gas met **constante** warmtecapaciteit  $C_V$ .

$A \rightarrow B$ : isotherme expansie van volume  $V_1$  naar volume  $V_2$  bij temperatuur  $T_1$

$B \rightarrow C$ : afkoeling bij constant volume naar temperatuur  $T_2$

$C \rightarrow A$ : adiabatische compressie terug naar de uitgangspositie  $V_1, T_1$

Beantwoord de volgende vragen.

- Schets deze kringloop in een  $p, V$ -diagram ( $p$  op de verticale as).
- Wat kun je zeggen over de verandering in inwendige energie van het systeem,  $\Delta U$ , en in entropie van het systeem,  $\Delta S$ , als de kringloop precies één keer wordt doorlopen?
- Laat zien dat de opgenomen warmte tijdens de  $A \rightarrow B$  stap gelijk is aan

$$q_h = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

- Laat zien dat de afgegeven warmte tijdens de  $B \rightarrow C$  stap gelijk is aan
- $$q_c = C_V(T_2 - T_1).$$
- Gebruik het gegeven dat het gas in de derde stap  $C \rightarrow A$  vanuit de toestand met  $(V_2, T_2)$  via reversibele adiabatische compressie teruggebracht wordt naar de beginsituatie  $(V_1, T_1)$  om te bewijzen dat vgl. (1) kan worden geschreven als

$$q_h = C_V T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$$

- Laat zien dat de per kringloop verrichte arbeid in absolute waarde gelijk is aan

$$|w| = C_V T_1 \ln \frac{T_1}{T_2} + C_V(T_2 - T_1)$$

- Laat zien dat voor de efficiëntie van deze kringloop geldt:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}}$$

**Op de volgende pagina staan de twee bonusvragen!!**

- h. (1 bonus punt). Laat zien dat  $\varepsilon \rightarrow 0$  voor  $T_2 \rightarrow T_1$ . (Hint: je kunt gebruiken dat  $\ln(1+x) = x$  voor  $x$  voldoende klein).
- i. (2 bonus punten) Geef de uitdrukking (niet afleiden) voor de efficiëntie van een Carnot kringloop van een ideaal gas opererend tussen een warmtebad op temperatuur  $T_1$  en een koude reservoir op temperatuur  $T_2$ . Vergelijk de efficiëntie van deze Carnot kringloop met de efficiëntie van bovenstaande kringloop (onderdeel g) voor  $T_1 = 2T_2$ . Verklaar waarom de efficiëntie van de laatste lager is.

**Ruimte voor Vraagstuk 3**