

## **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.

**De energie U van een geïsoleerd systeem is constant**

- b. Bereken  $C_p - C_v$  voor een ideaal gas.

**Voor een ideaal gas hangt U (en dus ook  $H=U+pV=U+nRT$ ) alleen van T af,**

$$\text{derhalve: } C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR - \frac{dU}{dT} = nR$$

- c. Tijdens welk proces van een ideaal gas geldt dat het product  $VT^c$  met  $c = C_{v,m} / R$  constant blijft?

**Reversibele adiabatische expansie**

- d. In een "hot pack" vindt de reactie  $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$  plaats.

Gegeven is dat  $\Delta_f H^\theta(Fe_2O_3, s) = -826 \text{ kJ/mol}$ . Hoeveel warmte komt er per mol  $Fe(s)$  vrij? Waarom is ijzer in poedervorm aanwezig?

$$\Delta_r H^\theta = 2\Delta_f H^\theta(Fe_2O_3) - 3\Delta_f H^\theta(O_2) - 4\Delta_f H^\theta(Fe) = -1652 - 0 - 0 = -1652 \text{ kJ/mol}$$

**Dit is de hoeveelheid warmte die vrijkomt bij de reactie van 4 mol Fe. Per mol Fe(s) komt er dus 413 kJ vrij.**

- e. Geef een formulering van de tweede hoofdwet.

**Bij een spontaan proces in een geïsoleerd systeem neemt de entropie S toe.**

- f. Wat is het verschil tussen een gesloten en een geïsoleerd systeem?

**Een gesloten systeem kan wel energie uitwisselen met de omgeving (zowel warmte als arbeid!), een geïsoleerd systeem niet.**

- g. Voor de smeltwarmte van  $H_2O$  bij  $273.15 \text{ K}$  geldt  $\Delta_{fus} H^\theta = 6.008 \text{ kJ/mol}$ .

Bereken de entropieverandering  $\Delta_{fus} S^\theta$  bij deze overgang.

$$\Delta_{fus} S^\theta = \frac{\Delta_{fus} H^\theta}{T_f} = \frac{6008}{273.15} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

- 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 ervoor dat de integraal een eindig antwoord oplevert?

**Bij voldoende lage temperatuur geldt de Debije relatie:**  $C_{p,m}(T) = aT^3$ .

i. Welke wiskundige relatie stelt ons in staat De Maxwell relatie

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{ af te leiden uit de het gegeven } dG = Vdp - SdT ?$$

**Voor een functie van twee variabelen  $f(x, y)$  geldt dat:**  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ , m.a.w.

**de volgorde van differentiatie doet er niet toe.**

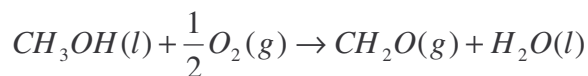
j. Bereken  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  voor een ideaal gas.

**Uit de bij i. gegeven relatie volgt eenvoudig**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T}\right)_p = -\frac{nR}{p}$$

## 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.

$$\Delta_r H^\theta = -108.6 + (-285.8) - (-238.7) = -155.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\theta = 218.77 + 188.83 - 126.80 - \frac{1}{2} \times 205.14 = 178.23 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = -155.7 - 298 \times 178.23 \times 10^{-3} = -208.8 \text{ kJ/mol}$$

b. Bereken de standaard reactieenthalpie  $\Delta_r H^\theta$  bij 398K.

**Het handigste is om de enthalpie van de verschillende stoffen bij 398K uit te drukken ten opzichte van de elementen in de referentie toestand bij 298K. De toename in enthalpie is dan het resultaat van de temperatuurverandering en de eventuele faseovergangen. Verandering in enthalpie bij temperatuurverandering**

**(constante druk) wordt gegeven door  $H(T_f) - H(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_p^\theta dT = C_p^\theta (T_f - T_i)$ , mits**

**$C_p^\theta$  onafhankelijk van de temperatuur is (dat dat het geval was stond bij onderdeel d. vermeld). Natuurlijk moet je de juiste warmtecapaciteiten nemen.**

$$\Delta_f H^\theta(CH_2O(g), 398K) = \Delta_f H^\theta(CH_2O(g), 298K) + C_{p,m}(CH_2O(g)) \Delta T = -108.6 + 100 \times 35.40 \times 10^{-3} = -105.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\theta(H_2O(g), 398K) = \Delta_f H^\theta(H_2O(l), 298K) + C_{p,m}(l)(373.2 - 298) + \Delta_{vap} H^\theta + C_{p,m}(g)(398 - 373.2) = -238.6 \text{ kJ/mol}$$

**Evenzo**

$$\Delta_f H^\theta(CH_3OH(g), 398K) = -197.5 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H^\theta(O_2(g), 398K) = 3.94 \text{ kJ/mol}$$

**Dus**

$$\Delta_r H^\theta(398K) = -105.1 + (-238.6) - (-197.5) - \frac{1}{2} \times 3.94 = -147.6 \text{ kJ/mol}$$

- c. Bereken de entropieverandering  $\Delta_{\text{vap}}S^\theta$  voor  $CH_3OH$  en  $H_2O$  bij hun respectievelijke kooktemperaturen  $T_b$ .

$$\Delta_{\text{vap}}S^\theta(CH_3OH) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\theta}{T_b} = \frac{35.3 \times 10^3}{337.6} = 104.6 JK^{-1} mol^{-1};$$

$$\Delta_{\text{vap}}S^\theta(H_2O) = \frac{40.7 \times 10^3}{373.2} = 109.1 JK^{-1} mol^{-1}$$

- d. Bereken de standaard molaire entropie  $S_m^\theta$  van  $O_2(g)$ ,  $CH_3OH(g)$ ,  $CH_2O(g)$  en  $H_2O(g)$  bij  $398K$  aannemende dat de gegeven  $C_{p,m}^\theta$ 's binnen een fase onafhankelijk van de temperatuur zijn.

#### Temperatuurverandering bij constante druk leidt tot entropieverandering

$$S_m^\theta(T_f) - S_m^\theta(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{p,m}^\theta}{T} dT = C_{p,m}^\theta \ln(T_f / T_i) \text{ mits } C_{p,m}^\theta \text{ onafhankelijk van de}$$

temperatuur (gegeven). Natuurlijk moet je bij de temperatuurveranderingen de warmtecapaciteiten nemen voor de betreffende fasen (vloeistof of gas). Voor de totale entropieverandering komt daar nog de entropieverandering van eventuele faseovergangen bij.

$$S_m^\theta(O_2(g), 398K) = S_m^\theta(O_2(g), 298K) + 29.36 \ln \frac{398}{298} = 213.64 JK^{-1} mol^{-1}$$

$$S_m^\theta(CH_3OH(g), 398K) = S_m^\theta(CH_3OH(l), 298K) + 81.60 \ln \frac{337.6}{298} + \Delta_{\text{vap}}S^\theta(CH_3OH) +$$

$$43.98 \ln \frac{398}{337.6} = 248.80 JK^{-1} mol^{-1}$$

#### Evenzo

$$S_m^\theta(CH_2O(g), 398K) = 229.01 JK^{-1} mol^{-1}; S_m^\theta(H_2O(g), 398K) = 317.03 JK^{-1} mol^{-1}$$

- e. Bereken de standaard reactie Gibbs vrije energie  $\Delta_r G^\theta$  bij  $398K$ .

$$\Delta_r G^\theta(398K) = \Delta_r H^\theta(398K) - 398\Delta_r S^\theta(398K) = -147.6 - 398[229.01 + 317.03 - 248.80 - \frac{1}{2} \times 213.64] \times 10^{-3} = -223.4 \text{ kJ/mol}$$

Gegeven

stof	$\Delta_f H^\theta(298K)$ kJ/mol	$S_m^\theta(298K)$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$C_{p,m}^\theta(l)$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$T_b$ K	$\Delta_{vap} H^\theta$ kJ/mol	$C_{p,m}^\theta(g)$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$O_2$		205.14				29.36
$CH_3OH$	-238.7	126.80	81.60	337.6	35.3	43.89
$CH_2O$	-108.6	218.77				35.40
$H_2O$	-285.8	188.83	75.29	373.2	40.7	33.58

### 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 één keer wordt doorlopen?

**U en S zijn toestandsfuncties. Als je dus weer in A. bent dan is er niets veranderd:  $\Delta U = 0; \Delta S = 0$**

- Laat zien dat de opgenomen warmte tijdens de  $A \rightarrow B$  stap gelijk is aan

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

**Voor een ideaal gas geldt dat U alleen van T afhangt. Bij een isotherm proces geldt derhalve  $\Delta U = q + w = 0 \rightarrow q = -w$ . Dus geldt:**

$$q = -w = (\text{reversibel}) \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Laat zien dat de afgegeven warmte tijdens de  $B \rightarrow C$  stap gelijk is aan

$$q_c = C_V (T_2 - T_1).$$

$$dq = C_V dT \rightarrow q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1). \text{ De laatste stap maakt gebruik van}$$

**het gegeven dat  $C_V$  niet van T afhangt.**

- e. Gebruik het gegeven dat het gas in de derde stap  $C \rightarrow A$  vanuit de toestand met  $(V_2, T_2)$  via reversibele adiabatiese compressie teruggebracht wordt naar de beginsituatie  $(V_1, T_1)$  om te bewijzen dat vgl. (1) kan worden geschreven als

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

**Bij een reversibele adiabatiese expansie van een ideaal gas geldt**

$VT^c = \text{const}$ ;  $c = \frac{C_v}{nR}$  (zie ook onderdeel 1c). Dus

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_1^c}{T_2^c} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^c. \text{ Derhalve}$$

$$q_h = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_1 \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^c = cnRT_1 \ln \frac{T_1}{T_2} = C_v T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$$

**NB Er zijn ook andere oplossingen mogelijk gebaseerd op  $\Delta S = 0$  voor de kringloop.**

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

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

**Voor de kringloop geldt  $\Delta U = q + w = q_h + q_c + w = 0 \rightarrow w = -(q_h + q_c) < 0$  De laatste ongelijkheid volgt uit het feit dat het systeem arbeid verricht en dat volgt uit de doorloop richting (rechtsom) van de kringloop. Merk ook op dat  $q_{CA} = 0$  omdat die stap adiabatiesch is. Derhalve**

$$|w| = q_h + q_c = C_v T_1 \ln \frac{T_1}{T_2} + C_v (T_2 - T_1)$$

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

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



$$\varepsilon \equiv \frac{|w|}{q_h} = \frac{C_v T_1 \ln \frac{T_1}{T_2} + C_v (T_2 - T_1)}{C_v T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}} = 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}} = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}}$$

- 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).

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 \ln \left( 1 + \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)} = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \xrightarrow{T_2 \rightarrow T_1} 0$$

- 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.

**Voor een reversibele kringloop geldt dat bij het één keer doorlopen van de kringloop de entropie van het systeem zowel als van de omgeving niet veranderd is. De essentie is dat de afname in entropie van het warmtebad op temperatuur  $T_1$  : ( $= -q_h / T_1$ ) gecompenseerd moet worden door de warmteafgifte bij een volgende stap. Bij de Carnot kringloop vindt die afgifte plaats aan 1 koude reservoir op temperatuur  $T_2$  en dus is de entropietoename daarvan  $-q_c / T_2$ . Bij de door ons beschouwde kringloop vindt de warmteafgifte plaats tijdens de *reversibele* afkoelingsstap  $B \rightarrow C$ . Opdat de afkoeling *reversibel* is moeten er oneindig veel koude reservoirs worden gebruikt op temperaturen  $T_1 - dT, T_1 - 2dT, \dots$ . Aan elk van die reservoirs wordt een hoeveelheid warmte  $C_v dT$  afgegeven. Omdat de warmteafgifte dus plaatsvindt aan reservoirs die gemiddeld een veel hogere temperatuur hebben dan de  $T_2$  bij de Carnot kringloop zal voor een gelijke hoeveelheid**

**opgenomen warmte  $q_h$  in totaal meer warmte aan de reservoirs moeten worden afgestaan (de temperatuur staat immers in de noemer). Dan blijft er natuurlijk minder voor de arbeid over en daalt de efficiëntie.**

### **Ruimte voor Vraagstuk 3**