

1. 2. 3.  
7 $\frac{1}{2}$  7 9 = 7.8

**Protentamen Thermodynamica**

11-10 2006

**Naam:**

**Adres:**

**Plaats:**

**Studentnummer:**

### Vraagstuk 1

- a. Geef een formulering van de eerste hoofdwet
- b. Welke van de volgende substanties heeft bij  $T = 298K$  een standaard vormingsenthalpie van  $0 \text{ kJ/mol}$ :  $O_3(g)$ ,  $H_2O(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $Cl(g)$ ? Waarom?
- c. Geef van de volgende reacties / overgangen bij  $p^\theta$  en vaste  $T$  aan bij welke arbeid door het systeem, arbeid op het systeem of geen arbeid wordt verricht. Toelichten. Gassen mogen als ideaal worden beschouwd.
- $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$
  - $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$
  - $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$
  - $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$
- d. De kritieke temperatuur van  $N_2(g)$  is  $T_c = 126.3K$ . Waarin onderscheidt de isotherm bij deze temperatuur zich van een isotherm bij een hogere temperatuur? Waaraan moet de temperatuur voldoen om  $N_2(g)$  door samenpersing vloeibaar te kunnen maken?
- e. 1 mol onderkoeld water bij  $T = 268K$  en  $p^\theta = 1bar$  gaat spontaan over in ijs. Bereken de verrichte volumearbeid bij deze overgang. Geef duidelijk aan of deze positief of negatief is. Gegeven bij  $T = 268K$  en  $p^\theta = 1bar$ :
- $$V_m(H_2O, l) = 18.02 \text{ cm}^3 / \text{mol}; V_m(H_2O, s) = 19.63 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

IJK

Naam: Studentnummer:

Ruimte voor Opgave 1

1a. In een ~~ge~~ geïsoleerd systeem is de interne energie constant  
2 (De ~~interne~~ energie in het geheel is constant)

b. De standaard vormingsenthalpie is gedefinieerd aan een grondtoestand, de meest stabiele toestand van een atoom <sup>van een molecuul/atom</sup> bij 1 bar en een gespecificeerde temperatuur.

In deze ~~meest~~ toestand is de standaard vormingsenthalpie  $0 \frac{kJ}{mol}$ , immers <sup>element 0</sup> aan deze toestand is het gedefinieerd.

1/2 Bij kamertemperatuur ( $T = 298K$ ) geldt voor ~~dat~~ dat de meest stabiele toestand  $O_2$  is.  ~~$\Delta_f H^\ominus$~~  is voor  $O_3$  dus niet nul.

Voor  $H_2O$   $\Delta_f H^\ominus$  is ook niet 0, het is opgebouwd uit meerdere atomen.

~~Voor  $Cl_2$  en  $H_2$~~  Voor  $Al$  en voor  $Cl(g)$  en  $H_2(g)$  geldt dat de standaard vormingsenthalpie 0 is, want dit zijn de grondtoestanden (van de ~~de~~ betreffende atomen)

~~c. Er wordt geen arbeid verricht. Er is geen faseovergang en er is evenveel mol stof in het einde als in het begin.~~

Omdat de gassen ideaal zijn en de interne energie van een ideaal gas alleen kan veranderen bij een temperatuurverandering en omdat verder

1/2 gegeven is dat de temperatuur vast is geldt (voor een reactievergelijking met alleen gassen)  ~~$\Delta U > 0$~~  ~~Verder  $\Delta U > 0$~~

i. Hier wordt geen arbeid verricht. Er is geen faseovergang en de hoeveelheid mol blijft hetzelfde, dus ~~de~~ het totale volume blijft ook hetzelfde (want  $p$  en  $T$  zijn constant) <sup>en de temperatuur</sup>

~~ii. Hier wordt ~~arbeid~~ ~~verricht~~ ~~door~~ ~~het~~ ~~systeem~~ ~~verricht~~. ~~De~~ ~~reactie~~ ~~is~~ ~~endotherm~~, ~~wat~~ ~~voor~~ ~~de~~ ~~reactie~~ ~~betreft~~. ~~De~~ ~~reactie~~ ~~is~~ ~~endotherm~~, ~~wat~~ ~~voor~~ ~~de~~ ~~reactie~~ ~~betreft~~.~~ <sup>(wat voor de reactie)</sup>

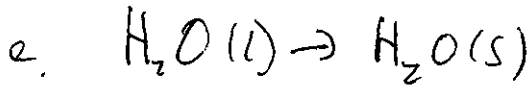
iii. Er wordt arbeid <sup>op</sup> het systeem geleverd. ~~De temperatuur~~ Bij vaste  $T$ , moet een gas namelijk samen gedrukt worden ~~het~~ om een vloeistof te worden. (En  $T \leq T_c$  anders kan de reactie niet plaatsvinden).

iv. Er wordt arbeid door het systeem geleverd. Het systeem ~~verricht~~ <sup>zet uit</sup> (bij vaste  $T$ ) en levert daardoor arbeid.

2.0.2.

d. Bij deze isotherm kan  $N_2(g)$  door sampernsing op een gegeven moment ~~tot een~~  $N_2(l)$  veranderen. Het stikstofgas kan tot vloeistof worden samengeperst. Bij een isotherm met een hogere temperatuur ( $T > T_c$ ) is dit proces niet mogelijk. Het gas zal een gas blijven, ongeacht de sampernsing.

De temperatuur moet dus kleiner of gelijk zijn aan  $T_c$  ( $T \leq T_c$ ) om  $N_2(g)$  door sampernsing vloeibaar te kunnen maken.



Het  $V_m(H_2O, l) = 18,02 \frac{cm^3}{mol}$   $V_m(H_2O, s) = 19,63 \frac{cm^3}{mol}$

(Bij  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$  en  $T = 268 \text{ K}$ )

~~Het~~  $V_m \cdot n = V \Rightarrow$  (gegeven 1 mol onderkoud water)

$V_m(H_2O, l) \cdot n = 18,02 \frac{cm^3}{mol} \cdot 1,0 \text{ mol} = 18,02 \text{ cm}^3$   
(aan het vol verandert niet)

$V_m(H_2O, s) \cdot n = 19,63 \frac{cm^3}{mol} \cdot 1,0 \text{ mol} = 19,63 \text{ cm}^3$

~~Werk~~ Expansie tegen constante druk  $\Rightarrow w = -p \Delta V$

$\Rightarrow w = -1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \cancel{19,63} \cdot \cancel{18,02} (19,63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 - 18,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3)$

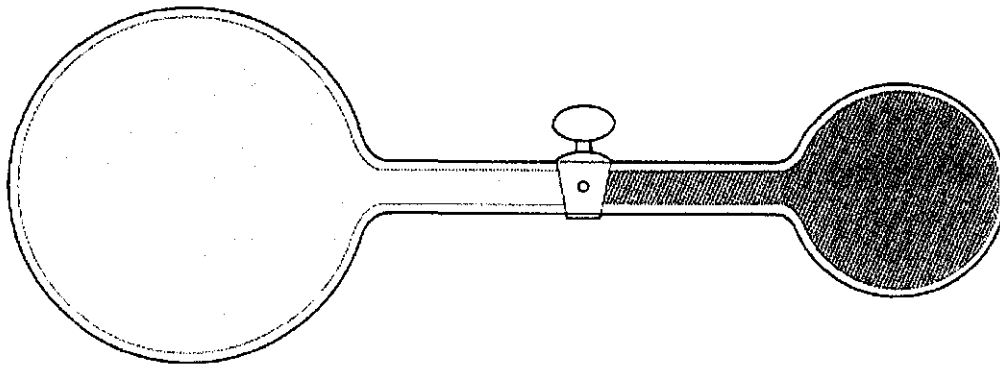
$= -1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \underset{\text{(exact)}}{1,61} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = -0,161 \text{ J}$

Arbeid is negatief, er wordt arbeid verricht door het systeem (volumevergroting)

## Vraagstuk 2

Beschouw de volgende opstelling bij een vaste temperatuur. In het linker compartiment met volume  $2dm^3$  bevindt zich  $H_2(g)$  met een druk van  $0.6bar$ . In het rechter compartiment met volume  $1dm^3$  bevindt zich  $N_2(g)$  met een druk van  $0.3bar$ . Vervolgens openen we de stop tussen de twee compartimenten waarna de gassen mengen. We houden de temperatuur constant. Beantwoord de volgende vragen:

- i. Bereken de einddruk?
- ii. Bereken de partiële drukken  $p_{N_2}$  en  $p_{H_2}$



$$| (a) \det(A - \lambda I) = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 \Rightarrow \lambda = 1 \vee \lambda = -1$$

$$A - I \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ -\alpha \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} -1+1=0 \\ \rightarrow x_1 = \alpha \\ x_1 = x_2 = \alpha \end{matrix}$$

$$A \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} x_1 = \alpha \\ x_2 = -\alpha \end{matrix} \Rightarrow \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$X = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Naam:

Studentnummer:

## Ruimte voor Opgave 2

- 2a. Volgens de wet van Dalton ~~moet de~~ <sup>mag de</sup> druk die een stof in een 'container' heeft opgeteld worden met de druk die een andere stof in dezelfde container heeft en volgt hieruit de totale druk van de twee stoffen samen in de container.

~~De einddruk~~ Omdat  $T$  constant is (gegeven),  $n$  ook (gegeven) en  $R$  ook (altijd) geldt:

$$P_i \cdot V_i = \frac{n_i R T}{V_i} \cdot V_i \quad (\text{bij benadering})$$

$$\Rightarrow P_{N_2} \cdot V_{N_2} = V_{N_2} \cdot P_{N_2} \Rightarrow 1 \text{ dm}^3 \cdot 0,3 \text{ bar} = 3 \text{ dm}^3 \cdot P_{N_2}$$

$$P_{N_2} = 0,1 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} \cdot V_{H_2} = V_{H_2} \cdot P_{H_2} \Rightarrow 2 \text{ dm}^3 \cdot 0,6 \text{ bar} = 3 \text{ dm}^3 \cdot P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = 0,4 \text{ bar}$$

Deze mogen volgens de wet van Dalton opgeteld worden, dus einddruk is 0,5 bar.

- b. We hebben <sup>4/</sup> twee keer zoveel mol ~~stik~~ waterstof als stikstof. (want volume is 2x zo groot en molair volume is voor beide hetzelfde).

De partiële druk van de waterstof is dan  $0,5 \text{ bar} \cdot \frac{2}{3} = 0,333 \text{ bar} \approx 0,3 \text{ bar}$

De partiële druk van stikstof is dan  $0,5 \text{ bar} \cdot \frac{1}{3} = 0,1666 \text{ bar} \approx 0,2 \text{ bar}$

7/1

$$\boxed{6.1} \quad l. \quad \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 3-\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 1-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2-\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2-\lambda \end{pmatrix}$$

$$\det(A-\lambda I) = (3-\lambda) \cdot (1-\lambda) (2-\lambda)^2$$

$$\lambda = 3 \vee \lambda = 1 \vee \lambda = 2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 4 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} 3-\lambda & 2 \\ 4 & 1-\lambda \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \det(A-\lambda I) &= (3-\lambda)(1-\lambda) - 8 \\ &= 3 - 4\lambda + \lambda^2 \\ &= \lambda^2 - 4\lambda - 5 \\ &= (\lambda - 5)(\lambda + 1) \end{aligned}$$

$$\lambda = 5 \vee \lambda = -1$$

$$(A - 5I)x = 0$$

$$\begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 4 & -4 \end{pmatrix} x = 0$$

$$\begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} x = 0$$

$$-2x_1 + 2x_2 = 0$$

$$-2x_1 = -2x_2$$

$$x_1 = x_2$$

$$x_1 = \alpha$$

$$x_2 = \alpha$$

das <sup>basis</sup> ~~alle~~  $\alpha \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$  Eigenraum

$$A - I = \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ 2 & -6 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\left( \begin{array}{cc|cc} 3 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

~~$x_1 = 3x_2$~~

$x_1 = 3x_2$

$\Rightarrow x_1 = 3\alpha$

~~$x_2 = \alpha$~~

$\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}$

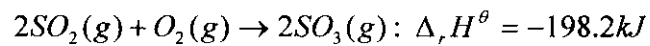
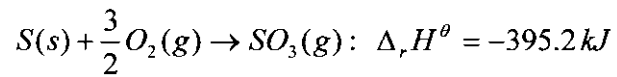
$$\left( \begin{array}{cc|cc} 3 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 1 \end{array} \right) \Rightarrow \left( \begin{array}{cc|cc} 3 & 0 & \frac{4}{3} & -\frac{3}{4} \\ 0 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 1 \end{array} \right)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{5}{12} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \Rightarrow \left( \right)$$



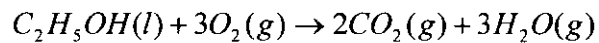
### Vraagstuk 3

a. Gegeven bij  $T = 298K$



Bereken hiermee de standaard vormingsenthalpie  $\Delta_f H^\theta(SO_2(g))$ .

b. Bereken de standaard reactie-enthalpie  $\Delta_r H^\theta$  voor de volgende reactie bij  $T = 298K$



$$\Delta_f H^\theta(C_2H_5OH, l) = -277.69 \text{ kJ/mol},$$

Gegeven bij  $T = 298K$  :  $\Delta_f H^\theta(CO_2, g) = -393.51 \text{ kJ/mol},$

$$\Delta_f H^\theta(H_2O, g) = -241.82 \text{ kJ/mol}$$

8b.  $\vec{p}_0 \cdot \vec{p} \cdot N = 0$

$$a(x - x_0) + b(y - y_0) + c(z - z_0) - 3(\cancel{x-4}) + 6(y - 2) + 2(z + 5)$$

10.  $6(x - 1) + 2(y - 3) + 3(z + 4) = 0$

$$x = (2, 1, -2)$$

invariant?

~~5.2~~ z.a.  $x = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$R(A) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

~~$$A^T A^T = (1 \ -1 \ 1)$$~~

$$x_1 - x_2 + x_3 = 0$$

$$x_1 = x_2 - x_3$$

~~$$x_1 = \alpha$$~~  

$$x_2 = \beta$$

~~$$x_3 = x_2 - x_1$$~~  

$$x_3 = \beta - \alpha$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \beta - \alpha \end{pmatrix}$$

~~$$\frac{27}{3} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{54}{9} = 108$$~~

4.  $\left( \begin{array}{cc|c} 3 & 9 & 10 \\ 9 & 45 & 72 \end{array} \right) \rightarrow \left( \begin{array}{cc|c} 3 & 9 & 10 \\ 0 & 18 & 12 \end{array} \right)$

$$18c_2 = 12$$

$$c_2 = \frac{12}{18} = \frac{2}{3}$$

$$3c_1 + 6 = 10$$

$$c_1 = \frac{4}{3}$$

**5.3**  $5 \left( \begin{array}{cc|c} 1 & -1 & c_1 \\ 1 & 0 & c_2 \\ 1 & 2 & \end{array} \right) \rightarrow \left( \begin{array}{c} c_1 \\ c_2 \end{array} \right) = y$

$$A^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 12 \end{pmatrix}$$

$$y = 1, 8 + 2, 8$$

$$A^T A c = A^T \cdot y$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 9 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 13 \\ 21 \end{pmatrix}$$

$$\left( \begin{array}{cc|c} 4 & 2 & 13 \\ 2 & 6 & 21 \end{array} \right)$$

~~$$\left( \begin{array}{cc|c} 4 & 2 & 13 \\ 0 & 5 & 17 \end{array} \right)$$~~

$$\left( \begin{array}{cc|c} 0 & -10 & -29 \\ 2 & 6 & 21 \end{array} \right)$$

$$c_2 = \frac{29}{10} \quad 2c_1 + 17,4 = 21$$

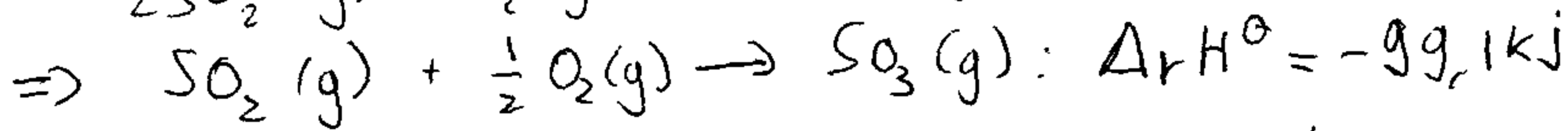
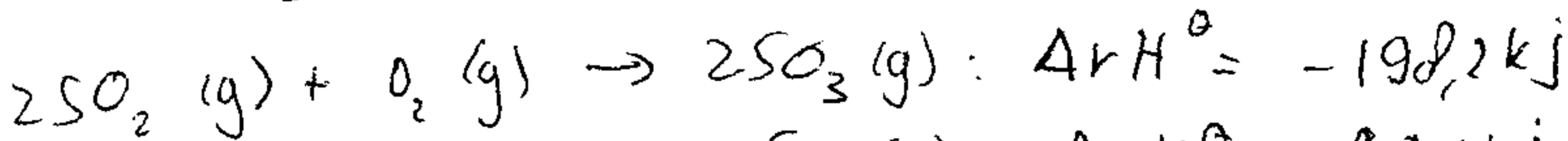
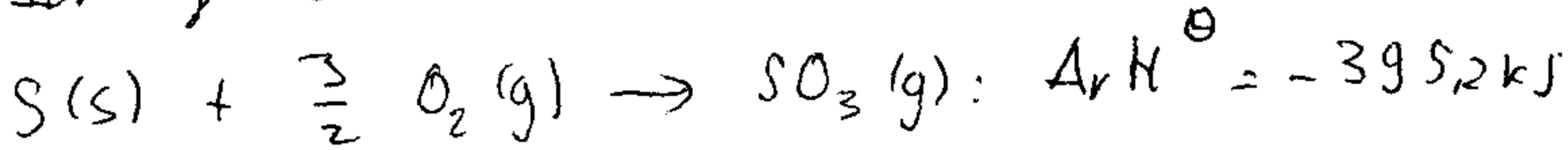


$$c_1 = 4,8$$

Naam: Studentnummer:

Ruimte voor Opgave 3

a. Ik gebruik de wet van Hess. De wet van Hess geldt. ~~De enthalpiën mogen bij elkaar opgeteld worden.~~



De standaard vormingsenthalpie van  $O_2$  is  $0 \text{ kJ/mol}$  (grondtoestand)

Dit betekent dus dat het verschil tussen de  $S(s)$  reactie en de  $SO_2(g)$  reactie de standaard vormingsenthalpie van  $SO_2(g)$  geeft.

$$(-395,2 \text{ kJ}) - (-99,1 \text{ kJ}) = -296,1 \text{ kJ/mol}$$

Dat is de standaard vorming  $\Rightarrow \Delta_f H^\ominus(SO_2(g)) = -296,1 \text{ kJ/mol}$

b. De standaard reactieenthalpiën zijn gegeven bij dezelfde temperatuur als waarbij de reactie plaatsvindt.

Ik kan dus weer de wet van Hess gebruiken.

$$\sum n \Delta_f H^\ominus \text{ producten} - \sum n \Delta_f H^\ominus \text{ reactanten} = \Delta_r H^\ominus$$

(met n de stoichiometrische coëfficiënt)

$$\Rightarrow \left( \left( 2 \text{ mol} \cdot -393,51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left( 3 \text{ mol} \cdot -241,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) - \left( 1,0 \text{ mol} \cdot -277,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3,0 \text{ mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$= ((-787,02 \text{ kJ} - 725,46 \text{ kJ}) - (-277,69 \text{ kJ}))$$

$$= -1512,48 \text{ kJ} + 277,69 \text{ kJ} = -1234,79 \text{ kJ}$$

de molwaarden zijn allemaal exact dus het eindantwoord kan in vijf cijfers nauwkeurig

$$\Rightarrow \Delta_r H^\ominus = -1234,8 \text{ kJ}$$

4.2

$$4. L(e_1) = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \left( \begin{array}{ccc|cc} 1 & 1 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 2 \end{array} \right) \Rightarrow \left( \begin{array}{ccc|ccc} 1 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & \end{array} \right)$$

$$L(e_2) = \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} \Rightarrow A = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$L(e_3) = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$A^T = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha x_1 = -2\alpha x_2$$

$$x_1 = -2x_2$$

$$x_2 = \alpha$$

$$x_1 = -2\alpha$$

$$\Rightarrow \alpha \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

~~$$b. L(x_1) = \begin{pmatrix} 4 \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix} \Rightarrow A = \begin{pmatrix} 4 & -1 & -1 \\ -2 & 2 & -1 \\ -2 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$~~

~~$$L(x_1) = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$~~

4.3 3.  $A = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$u_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$u_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

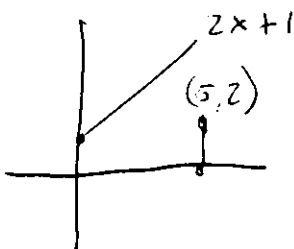
$$U^{-1} = \frac{\text{adj}(A)}{\det(A)} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{(1+1)}$$

$$\Rightarrow U^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot U^{-1}U = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$3. P = \frac{x^T y}{y^T y} \quad y \Rightarrow P = \frac{(3, 5) \cdot (1)}{(1, 1) \cdot (1)} \cdot (1) = \frac{8}{2} (1) = (4)$$

$$x - p = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 4 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$P^T \cdot (x - p) = (4, 4) \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$



2x en S, 1

$$x = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad y = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix}$$

$$\frac{y^T x}{x^T x} \cdot x$$