

opg 1^a De interne energie van een gewikkeld systeem

constant

b $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

waaronder

1/2 $H = U + pV = U + nRT$ (ideaal gas)

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR$

$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = nR$

c een adiabatische reversibele expansie

d $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, s) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Fe (s) en O₂ (g) beide elementen in hun standaard toestand bij 1 bar

$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) - 4\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, s)$
 $= 2 \cdot -826 \text{ kJ mol}^{-1} = -1652 \text{ kJ mol}^{-1}$

- 1652 kJ per 4 mol Fe (s)

- 413 kJ per mol Fe (s)

Er komt 413 kJ mol⁻¹ Fe (s) vrij

Ijzer is in poeder vorm aanwezig zodat het effect oppervlakte van Fe (s) vergroot wordt waar de reactie kan plaatsvinden. De verdelingsgraad is groter.

bij dezelfde hoeveelheid ijzer (in mol) in poeder vorm te vast als blok/korrels komt meer warmte vrij doordat de verdelingsgraad groter is en reactieverhouding dus meer

e Bij een spontaan proces in een geïsoleerd systeem neemt de entropie toe: $\Delta S > 0$

f Bij een geïsoleerd systeem kan geen energie

uitwisseling plaats vinden, bij een gesloten systeem wel (Materie uitwisseling is bij to niet mogelijk)

g $\Delta_{fus} S^\circ = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}} = \frac{6.008 \text{ kJ mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 21,99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

h $C_{p,m}$ bij dicht bij het absolute nulpunt geldt bij k

$C_{p,m} = aT^3$

dus $S(T) = \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT = \int_0^T aT^2 dT$ dit geeft een eindig antwoord (T is eindig).

$\int_0^T aT^2 dT = \frac{1}{3} aT^3 - 0 = \frac{1}{3} aT^3$

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$$

i) Bij de functie $f(x,y)$ geldt $\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$
 De volgorde van differentiatieën maakt dus niet uit; $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c = d$ geeft $\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_b = a$

j) $G(p,T)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \end{aligned}\right\} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1 $\frac{1}{T} = \frac{dq}{dT} \quad \frac{1}{T} = \frac{nR}{pV}$ (ideaal gas)
 $dS = \frac{nR}{pV} dq \quad V = \frac{nRT}{p}$ (ideale gaswet)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{nR}{p^2} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p}\right)_p \quad (n = \text{const})$$

1 $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{nR}{p}$

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

d reageert (er wordt ook een vaste stof gevormd, als dit afzet tegen het opp van het ijzerblokje bevindt zich op den duur geen Fe (s) meer aan het opp en kan het dus niet verder reageren)

$$\begin{aligned} \text{прод} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{O}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \\ (T=298K) &- \Delta_f H^\circ(\text{CCH}_3\text{OH}, l) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) \\ &= -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} + -108,6 \text{ kJ mol}^{-1} - -203,7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -155,7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Delta S_m^\circ(\text{CH}_2\text{O}, g) + \Delta S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta S_m^\circ(\text{CCH}_3\text{OH}, l) \\ (T=298K) &- \frac{1}{2} \Delta S_m^\circ(\text{O}_2, g) \\ &= 218,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 188,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 126,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &- \frac{1}{2} \cdot 205,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 178,23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\approx 0,17823 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ (T=298K) &= -155,7 \text{ kJ mol}^{-1} - 298K \cdot 0,17823 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -208,8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{O}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{CCH}_3\text{OH}, g) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) \\ \Delta_f H^\circ(\text{CCH}_2\text{O}, g) &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{O}, g, 298K) + C_{p,m}^\circ(g) \cdot \Delta(T_f - T_i) \\ &= -108,6 \text{ kJ mol}^{-1} + 35,40 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (373,15 - 298) \\ &= -105,06 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l, 298K) + C_{p,m}^\circ(l) \cdot (T_b - T_i) \\ &+ \Delta_{\text{vap}} H^\circ + C_{p,m}^\circ(g) \cdot (T_f - T_b) \\ &= -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} + 75,29 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (373,15 - 298) \\ &+ 40,7 \text{ kJ mol}^{-1} + 33,58 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (398 - 373) \\ &= -238,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{CCH}_3\text{OH}, g) &= \Delta_f H^\circ(\text{CCH}_3\text{OH}, g, 298K) + C_{p,m}^\circ(l) \cdot (T_b - T_i) \\ &+ \Delta_{\text{vap}} H^\circ + C_{p,m}^\circ(g) \cdot (T_f - T_b) \\ &= -238,7 \text{ kJ mol}^{-1} + 81,60 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (337,6 - 298) \\ &+ 35,3 \text{ kJ mol}^{-1} + 43,89 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (398 - 337) \\ &= -197,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{O}_2, g) &= C_{p,m}^\circ(g) \cdot (T_f - T_i) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g, 298K) \\ &= 29,36 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (398 - 298) \\ &= 2,936 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -105,06 \text{ kJ mol}^{-1} + -238,6 \text{ kJ mol}^{-1} - -197,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &- \cdot 2,936 \text{ kJ mol}^{-1} = -149,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$c \Delta_{\text{vap}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_b}$$

$$| \Delta_{\text{vap}} S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \ell) = \frac{40,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{373,2 \text{ K}} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \ell) = \frac{35,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{337,6 \text{ K}} = 105 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$d \Delta S_m^\circ (\text{O}_2) = S_m^\circ (\text{O}_2, 298 \text{ K}, \text{g}) + \int_{298}^{398} \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT$$

$$= 205,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + C_{p,m}^\circ \ln(398/298) \cdot 29,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 213,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = S_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{337,6} \frac{C_{p,m}^\circ(\ell) dT}{T}$$

$$+ \Delta_{\text{vap}} S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \ell) + \int_{337,6}^{398} \frac{C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT}{T}$$

2

$$= 26,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 81,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln(337,6/298)$$

$$+ 104,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 43,89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln(398/337,6)$$

$$= 248,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (\text{CH}_2\text{O}, \text{g}) = S_m^\circ (\text{CH}_2\text{O}, \text{g}, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{398} \frac{C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT}{T}$$

$$= 218,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 35,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln(398/298)$$

$$= 229,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \ell, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{373,2} \frac{C_{p,m}^\circ(\ell) dT}{T}$$

$$+ \Delta_{\text{vap}} S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \ell) + \int_{373,2}^{398} \frac{C_{p,m}^\circ(\text{g}) dT}{T}$$

~~302,6~~

$$= 188,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 75,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln(373,2/298)$$

$$+ 109,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 33,58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln(398/373,2)$$

$$= 317,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$e \Delta_R S^\circ = S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + S_m^\circ (\text{CH}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$$

$$- \frac{1}{2} S_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g})$$

1

$$= 317,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 229,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 248,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

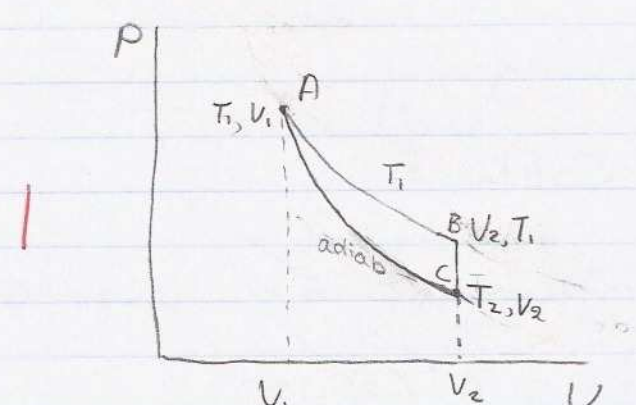
$$- \frac{1}{2} \cdot 213,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 190,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Thermodynamica (tentamen) 23 okt 2007

opg 2^e $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$
 $= -147,6 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 190,4 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= -223,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(op te tellen formules)
 $dS(T) = S(\omega) + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(l)dT}{T}$
 $\frac{\Delta_{vap}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g)dT}{T}$
 $\int_a^b \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{b}{a}$
 met C_p onafh van T op het interval

opg 3^a



b $\Delta U = 0$ $\Delta S = 0$
 ΔU en ΔS zijn toestandsfuncties, na het doorlopen van de kringloop is het gas weer in toestand A en dus $\Delta U = 0$ en $\Delta S = 0$ (afh van toestandsvariabelen)

c isotherme expansie
 $\Delta U = C_v \Delta T$ (ideaal gas)
 $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$
 $\Delta U = q_h + w$
 $w = -\int p_{ex} dV = -\int p dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = nRT \int \frac{dV}{V}$
 reversibel ideaal gas isotherm, n constant

2
 $-nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = w = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(V_2) + nRT \ln(V_1)$
 $q_h = -w = nRT \ln(V_2/V_1)$

d $\Delta U = q + w = C_v \Delta T = C_v (T_2 - T_1)$
 $w = 0$ (volume constant $\Rightarrow dV = 0$; geen extra arbeid)
 $\Rightarrow q_c = C_v (T_2 - T_1) = \Delta U$

e adiab: $q = 0$
 $dU = w = C_v dT = -p_{ex} dV = -p dV$ (reversibel)
 $dU = dq + dw = dw = C_v dT = -p_{ex} dV = -p dV$
 adiab reversibel

$$C_v dT = -pdV \stackrel{\text{ideaal gas}}{=} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

$$\int C_v \frac{dT}{T} = C_v \int \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = C_v \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

mits C_v graaf van T op het gekozen interval

$$-\int \frac{nR dV}{V} = -nR \int \frac{dV}{V} = -nR \ln(V_2/V_1) = -nR \ln(V_1/V_2)$$

$V_f = V_1 \quad V_i = V_2$

$$\Rightarrow C_v \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = -nR \ln(V_1/V_2) = nR \ln(V_2/V_1)$$

2 invullen in vergelijking 1

$$q_h = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$$

f $w = \Delta U - q = 0 - q_c - q_h = -q_c - q_h$

$|w| = q_c + q_h$

$$= C_v T_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + C_v (T_2 - T_1)$$

g $\epsilon = \frac{\text{geleverde arbeid}}{\text{opgenomen warmte}} = \frac{|w|}{q_h} = \frac{q_c + q_h}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 + \frac{C_v (T_2 - T_1)}{C_v T_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}$

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

h $\lim_{T_2 \rightarrow T_1} 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)} = \lim_{a \rightarrow 0} 1 - \frac{a}{T_1 \ln\left(1 + \frac{a}{T_2}\right)} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{a}{T_1 \frac{a}{T_2}} = \lim_{a \rightarrow 0} 1 - \frac{T_2 a}{T_1 a}$

$\ln(x+1) = x$ voor x voldoende klein

$-T_2 + T_1 = a \quad T_1 \cdot \frac{1}{T_2} = \frac{a}{T_2} + 1 = \frac{T_2 + a}{T_2}$

$$\lim_{a \rightarrow 0} 1 - \frac{T_2 a}{T_1 a} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0$$

$\left(\frac{T_2}{T_1} \rightarrow 1\right)$ voor $T_2 \rightarrow T_1$

i $\epsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ Carnot kringloop

l $\epsilon(\text{cond. g}) = 1 - \frac{2T_2 - T_2}{2T_2 \ln\left(\frac{2T_2}{T_2}\right)} = 1 - \frac{T_2}{2T_2 \ln(2)} = 1 - \frac{1}{2 \ln(2)} = \frac{2 \ln(2) - 1}{2 \ln(2)}$

$\epsilon(\text{cond. g}) = 1 - \frac{T_2}{2T_2} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

De efficiëntie bij cond g is lager omdat bij de Carnot kringloop steeds maximale arbeid verricht is en bij cond g niet (want $C \rightarrow A$ is niet max)

... het proces van $C \rightarrow A$ is niet max

waaronder met!