

**Herhalingstentamen Thermodynamica**

**4 februari 2010**

## Vraagstuk 1

a. Een bepaald gas wordt beschreven door de toestandsvergelijking

b.

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Hierbij zijn  $B$  en  $C$  **positieve** constantes. Laat zien dat dit gas een kritiek punt heeft en bereken de coördinaten ( $= V_{m,c}$ ,  $RT_c$  en  $p_c$ ) van het kritieke punt (uitgedrukt in  $B$  en  $C$ ). Bereken ook de waarde van de compressibiliteitsfactor  $Z$  bij het kritieke punt. Teken kwalitatief een isotherm bij de kritieke temperatuur. Heeft dit gas ook een Boyle temperatuur? Toelichten!

c. De barometrische hoogteformule voor de druk van een gas met molecuulmassa  $M$  op hoogte  $h$  luidt:

$$p = p_o e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

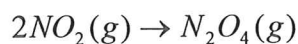
Hierbij is  $p_o$  de druk van het desbetreffende gas aan het aardoppervlak en  $M$  de molmassa van het gas. Aan het aardoppervlak geldt dat de atmosfeer bij benadering bestaat uit 20 molprocent  $O_2$  en 80 molprocent  $N_2$ . Op welke hoogte bestaat de atmosfeer uit 10 molprocent  $O_2$  en 90 molprocent  $N_2$ . Als de atmosferische druk aan het aardoppervlak  $1 \text{ bar}$  is, wat is dan de atmosferische druk op deze hoogte?

Gegeven: Gassen mogen als ideale gassen worden beschouwd, de temperatuur in de atmosfeer is overal gelijk is aan  $T = 298 \text{ K}$ ,

$$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}, M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}, R = 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, g = 9.8 \text{ ms}^{-2}$$

## Vraagstuk 2

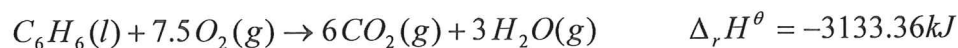
Beschouw de volgende reactie



Gegevens bij $T = 298K$	$\Delta_f H^\theta, kJ/mol$	$S_m^\theta, JK^{-1}mol^{-1}$
$NO_2(g)$	33.18	240.06
$N_2O_4(g)$	9.16	304.29

- Bereken de standaard reactie-entropie  $\Delta_r S^\theta$  bij  $T = 298K$ .
- Verklaar dit resultaat in relatie tot wanorde.
- Bereken of deze reactie spontaan verloopt bij  $T = 298K$  en  $p = 1bar$ . Toelichten.

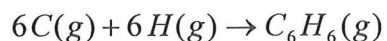
Gegeven zijn de volgende reacties met hun standaard reactie-enthalpiën ( $T = 298K$ )



- Bereken hiermee de standaard vormingsenthalpie voor benzeen  $C_6H_6(l)$ .

**VERVOLG OP VOLGENDE PAGINA**

Beschouw de reactie



Gegeven zijn de standaard bindingsenthalpiën:  $C - C : 348 \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $C = C : 612 \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $C - H : 415 \text{ kJmol}^{-1}$ . Verder geldt  $\Delta_f H^\theta (C_6H_6, g) = 82.93 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\theta (C, g) = 716.68 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\theta (H, g) = 217.97 \text{ kJmol}^{-1}$

Beantwoord hiervoor de volgende vragen:

- e. Geef een schatting voor  $\Delta_r H^\theta$  van deze reactie gebaseerd op de bindingsenthalpiën, aannemende dat de koolstofbindingen in benzeen als alternerend enkelvoudig en dubbel mogen worden opgevat.
- f. Bereken  $\Delta_r H^\theta$  van deze reactie met behulp van de standaard vormingsenthalpiën.
- g. Het verschil tussen f. en e. heet de resonantie-energie. Tengevolge van de delocalisatie van de electronen wordt de energie van benzeen verlaagd. Hoe groot is de resonantie-energie?

### Vraagstuk 3

Stel we hebben de beschikking over een warm reservoir op temperatuur  $T_h$  en een koud reservoir op temperatuur  $T_c$  ( $< T_h$ ). Beide hebben dezelfde constante warmte capaciteit  $C_p$  en blijven op dezelfde druk. We willen uitrekenen hoeveel arbeid we maximaal uit het temperatuurverschil tussen beide reservoirs kunnen halen en wat dan de eindtemperatuur  $T_f$  van beide is. Dit doen we via verschillende stappen door aan te nemen dat tussen beide reservoirs bijvoorbeeld een reversibele Carnot cyclus werkt. Daarbij wordt voortdurend warmte uit het warme reservoir gehaald, waardoor deze geleidelijk afkoelt, en warmte aan het koude reservoir afgegeven, waarbij deze geleidelijk opwarmt. Dit proces gaat net zolang door tot beide reservoirs dezelfde eindtemperatuur  $T_f$  hebben.

- Leid de uitdrukking voor de entropieafname van het warme reservoir tijdens de isobare afkoeling van  $T_h$  naar  $T_f$  af.
- Leid de uitdrukking voor de entropietoename van het koude reservoir tijdens de isobare opwarming van  $T_c$  naar  $T_f$  af.
- Laat zien dat  $T_f = \sqrt{T_h T_c}$  door te eisen dat de absolute waarde van beide entropieveranderingen gelijk is; met andere woorden door te eisen dat de entropieafname van het warme reservoir precies wordt gecompenseerd door de entropietoename van het koude reservoir. Wat is het verband met de tweede hoofdwet?
- Laat zien dat de maximale arbeid die aldus kan worden verkregen gelijk is aan
$$w = C_p(T_h + T_c - 2T_f)$$
- Stel beide reservoirs bestaan uit 1000 kg water dat oorspronkelijk op temperatuur  $T_h = 363K$  en  $T_c = 283K$  is. Bereken dan de eindtemperatuur, de hoeveelheid warmte die aan het warme reservoir is onttrokken, de hoeveelheid warmte die aan het koude reservoir is afgegeven en de maximale arbeid.

Gegeven  $C_{p,m}(H_2O,l) = 71.3 JK^{-1}mol^{-1}$ ,  $M_{H_2O} = 18 g/mol$ .