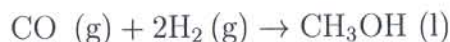


1. Een perfect gas expandeert van een beginvolume V_i naar een eindvolume V_f , waarbij de druk afneemt van p_i naar p_f . De inwendige energie van het ideale gas is $U(V, T) = \frac{3}{2}nRT$.
- Bereken C_V en C_p voor het ideale gas, uitgaande van hun definities, en leg uit waarom C_p groter is dan C_V .
 - Leid een betrekking af voor de door het gas verrichte arbeid w als de expansie reversibel en isotherm plaatsvindt.
 - Wat is bij deze expansie de entropie verandering van (i) het gas en (ii) de omgeving? Indien de expansie van het gas onder adiabatise omstandigheden plaatsvindt, verandert de temperatuur van het gas.
 - Leid af dat voor reversibele adiabatise expansie van het ideale gas geldt

$$w = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1}, \quad \text{met} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

- Hoe groot is bij de *reversibele* adiabatise expansie de entropie verandering van (i) het gas en (ii) de omgeving?
- Hoe groot is bij een *irreversibele* adiabatise expansie de entropie verandering van (i) het gas en (ii) de omgeving?

2. De industriële synthese van methanol vindt plaats volgens de reactie:



Maak voor de beantwoording van bovenstaande vragen gebruik van de tabel met gegevens bij 300.0 K. Gassen mogen als perfect worden beschouwd, warmtecapaciteiten als onafhankelijk van de temperatuur.

	$\Delta H_f^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C (s, grafiet)	—	—	5.7	8.5
H ₂ (g)	—	—	130.7	28.8
O ₂ (g)	—	—	205.1	29.4
CO (g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.7	37.1
H ₂ O (l)	-285.8	-237.1	69.9	75.3
H ₂ O (g)	-241.8	-228.6	188.8	33.6
CH ₃ OH (l)	-238.7	?	126.8	81.6
CH ₃ OH (g)	-200.7	-162.0	239.8	43.9

- Bereken voor bovenstaande reactie de standaard reactie enthalpie bij 300 K.
- Hoe groot is de overeenkomstige verandering van de inwendige energie?

- c. Bereken tevens de bijbehorende entropie verandering.
 - d. Bereken de vormings Gibbs energie van vloeibaar CH_3OH bij 300 K.
 - e. Zal volgens thermodynamische criteria CH_3OH volgens bovenstaande reactie bij 300 K en de standaard druk worden gevormd?
 - f. Hoe groot is de verdampings enthalpie van vloeibaar CH_3OH bij 300 K?
- Bij de standaard druk ligt het kookpunt van methanol bij 64 °C.
- g. Bereken de verdampings enthalpie van CH_3OH bij het kookpunt.
 - h. Hoe verandert de molaire Gibbs ebergie als CH_3OH bij het kookpunt verdampt?
 - i. Hoe groot is de vormingsenthalpie van methanol bij 400 K?
 - j. Zal vanuit thermodynamisch oogpunt de vorming van methanol uit CO en H_2 bij 400 K gemakkelijker plaatsvinden dan bij 300 K?

3. Bij onderzoek in de vakgroep biochemie aan het T4 manteleiwit Gp23 blijkt dat bij 4 °C dit eiwit hoofdzakelijk als monomeer in een natrium acetaat buffer voorkomt, terwijl het bij 21 °C in geclusterde vorm voorkomt, waarvan we voor het gemak even aannemen dat het een dimeer is (in werkelijkheid is het vermoedelijk een hexameer). De oplossing is gemaakt door 10^{-6} mol monomeer in buffer op te lossen tot het totale volume van 1 L. Het is niet direct waarneembaar, maar we zullen aannemen dat bij lage temperatuur er nog steeds een beetje dimeer aanwezig is, en bij hoge temperatuur een beetje monomeer, in beide gevallen een fractie van 5%.

- a. Bereken uit de gegevens de ΔH en ΔS voor het monomeer-dimeer evenwicht $2M \rightleftharpoons D$. Welke aanname moeten we hier maken?
- b. Schets de monomeer en dimeer concentratie als functie van de temperatuur.
- c. Waarom is dit gedrag strijdig met de normale gang van zaken? Geef hiervoor een mogelijke verklaring.

4. De Helmholtz vrije energie A van een doos met volume V en temperatuur T vol met licht (foton gas) wordt gegeven door

$$A = -\frac{4\sigma VT^4}{3c}$$

Hierin is c de lichtsnelheid en $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ kg s}^{-3} \text{ K}^{-4}$ de constante van Stefan-Boltzmann.

- a. Bereken de druk p die het foton gas op de wand uitoefend bij 300 K en bij 3000 K.
- b. Bereken de inwendige energie U , en laat zien dat $pV = \frac{1}{3}U$.
- c. Waarom oefenen fotonen eigenlijk druk op de wand uit?
- d. Laat zien dat de Gibbs vrije energie (en dus de chemische potentiaal) van het foton gas nul is.

- e. Bereken de inwendige energie $U(S, V)$ de enthalpie $H(S, p)$, en de Gibbs vrije energie $G(p, T)$ van het ideale gas. (NB: let op de variabelen waar deze functies van af hangen).
- f. Bereken C_p en C_V voor het ideale gas.
Voor het van der Waals gas geldt

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

- g. Wat is de fysische betekenis van de constanten a en b ?
- h. Hoe verandert de entropie van het van der Waals gas als we het laten expanderen van volume V_0 naar V_1 bij constante temperatuur?

4. In een vloeibaar mengsel van twee vluchtige stoffen A en B geldt voor de dampdruk van component B de wet van Henry:

$$p_B = x_B K_B$$

- a. Voor welk molfractiegebied geldt deze wet?
- b. Hoe wordt de constante K_B genoemd, en wat is z'n dimensie?
- c. Leid af dat de chemische potentiaal van B in het mengsel gegeven wordt door

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B$$

en geeft aan door welke grootheden μ_B^\dagger wordt bepaald.

- d. Welke factoren bepalen of component B in positieve dan wel negatieve zin afwijkt van de wet van Raoult?

Bij constante druk en temperatuur geldt voor dit mengsel de vergelijking van Gibbs-Duhem:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

- e. Heeft deze betrekking voor mengsels algemene geldigheid? Indien niet, geef dan aan voor welk type mengsels de vergelijking geldt.
- f. Bewijs dat bij de onder a bedoelde molfracties voor component A de wet van Raoult geldt.