

TENTAMEN CHEMISCHE THERMODYNAMICA

22 maart 2004, 13.30–16.30 uur

Zet bovenaan ieder ingeleverd velletje je naam en student nummer.

1. Een blok koper ($C_{p,m} = 24.44 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) van 1 kg is op een temperatuur van 1000 K gebracht. Het wordt in contact gebracht met 1 L water ($C_{p,m} = 75.291 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) van 298 K. Het water/koper systeem is verder geïsoleerd van de rest van de wereld. Je mag aannemen dat de warmtecapaciteiten constant zijn over het relevante temperatuur gebied, en volume effecten verwaarlozen.

a. Laat zien dat als een lichaam met warmtecapaciteit C_1 en temperatuur T_1 in contact gebracht wordt met een lichaam met warmtecapaciteit C_2 en temperatuur T_2 , de eindtemperatuur gegeven wordt door

$$T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

en bereken vervolgens de eindtemperatuur van het koper/water systeem.

b. Wat is de entropieverandering tussen de begin- en eindsituatie van het water, het koper, en het totale systeem? Klopt dit met wat je verwacht?

c. We kunnen (een deel van) de warmtestroom omzetten in arbeid. Laat zien dat als we een *reversibele* "heat engine" laten aandrijven door de warmtestroom, de eindtemperatuur gegeven wordt door

$$T_f = \exp \left[\frac{C_1 \log T_1 + C_2 \log T_2}{C_1 + C_2} \right]$$

en bereken de eindtemperatuur voor het koper/water systeem.

d. Bereken vervolgens de totale inwendige energie verandering, en de hoeveelheid arbeid die door dit systeem kan worden geleverd.

e. Als we de hoeveelheid water erg groot maken dan wordt de warmtecapaciteit dus ook erg groot. Dan kan het water beschouwd worden als een warmtebad, met oneindig grote warmtecapaciteit. Laat zien dat in dat geval de eindtemperatuur die van het waterbad is, en dat de maximale hoeveelheid arbeid die geleverd kan worden gegeven wordt door

$$w = C(T_1 - T_2)$$

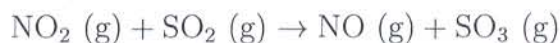
waarin C de warmtecapaciteit is van het koper, T_1 de begintemperatuur van het koper, en T_2 de temperatuur van het waterbad.

f. Toon aan dat het in principe mogelijk is om een steen die van hoogte h in water gevallen is en al zijn energie gedissipeerd heeft als warmte, weer tot zijn oorspronkelijke hoogte op te heffen door die warmte in arbeid om te zetten.

2. In onderstaande tabel staan gegevens vermeld die kunnen worden gebruikt voor het beantwoorden van de daaropvolgende vragen. Alle waarden hebben betrekking op een temperatuur van 300 K.

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
N ₂ (g)	–	–	?	29.1
NO (g)	90.2	86.6	210.8	29.8
NO ₂ (g)	33.2	51.3	240.1	37.2
O ₂ (g)	–	–	205.1	29.4
S (s)	–	–	31.8	22.6
SO ₂ (g)	-296.8	-300.2	248.2	39.9
SO ₃ (g)	-395.7	?	256.8	50.7

- (a) Bereken de standaard vormings Gibbs energie van gasvormig zwaveltrioxide bij 300 K.
 (b) Hoe groot is de molaire (standaard) entropie van N₂ (g) bij 300 K?
 Bij de industriële productie van zwavelzuur volgens het loden kamer proces treedt de volgende reactie op:



- c. Hoe groot is de standaard reactie enthalpie $\Delta_r H^\ominus$ van deze reactie bij 300 K?
 (d) Toon aan dat $\Delta_r H^\ominus$ niet erg afhankelijk is van de temperatuur.
 (e) Bereken $\Delta_r U^\ominus$ van deze reactie bij 300 K.
 f. Laat met behulp van een thermodynamisch criterium zien dat deze reactie bij 300 K spontaan kan verlopen.
 (g) Geef aan welke invloed temperatuur verhoging heeft op de vorming van SO₃.

3. De thermodynamica van licht heeft een belangrijke rol gespeeld in het begin van de ontwikkeling van de quantum mechanica. Zoals (hopelijk) bekend kan licht ook druk uitoefenen, omdat fotonen impuls bezitten. We beschouwen een doos met volume V waarvan de wanden een temperatuur T hebben. Het licht binnen in de doos is in evenwicht met die temperatuur, en gegeven is dat de inwendige energie van dat licht dan

$$U = \frac{4\sigma VT^4}{c}$$

is. c is de lichtsnelheid ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) en σ de constante van Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Verder is gegeven dat

$$pV = \frac{1}{3}U$$

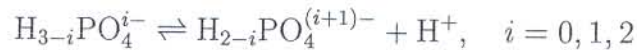
- (a) Bereken de druk die licht van een temperatuur van 6000 K (de temperatuur van zonlicht) uitoefent. Geef een fysische reden waarom de druk niet van het volume afhangt.
 (b) Laat zien dat als we kleine veranderingen dT en dV op het systeem aanbrengen, de hoeveelheid arbeid en warmte die daarbij betrokken zijn gegeven worden door

$$w = -\frac{4\sigma T^4}{3c}dV \quad \text{en} \quad q = \frac{16\sigma VT^3}{c}dT + \frac{16\sigma T^4}{3c}dV$$

- (c) Laat zien dat q geen totale differentiaal is, maar q/T wel. Wat is de significantie van dit resultaat?
 (d) Bereken nu de entropie S .
 (e) Hoe verandert de temperatuur als functie van het volume bij adiabatische compressie van dit systeem?
 (f) Bewijs dat de chemische potentiaal van licht nul is.

4. Zes vragen over evenwichten.

a. H_3PO_4 is een zuur dat 1, 2 of 3 protonen kan afstaan volgens de reacties



De bijbehorende dissociatie constantes zijn $K_0 = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_1 = 6.6 \times 10^{-8}$, en $K_2 = 1.0 \times 10^{-12}$. Schets globaal de concentraties van de verschillende fosfaationen die in oplossing aanwezig kunnen zijn als functie van de pH.

b. De standaard redoxpotentiaal E^0 voor het $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ koppel in cytochroom *c* is 0.21 V. Bereken de verhouding $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ in evenwicht bij de volgende potentialen: 0.1 V, 0.15 V, 0.2 V, 0.25 V, en 0.3 V.

c. De in fotosynthese belangrijke $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox koppels in cytochroom *b* (*cytb*) en cytochroom *f* (*cytf*) hebben respectievelijke standaardpotentialen E^0 van 0.06 V en 0.36 V. Bereken $\Delta_r G^0$ voor de gekoppelde reactie tussen *cytb*(Fe^{2+}) en *cytf*(Fe^{3+}).

d. De standaard Gibbs reactie energy $\Delta_r G^0$ voor de hydrolyse van ATP is -30.5 kJ/mol. Hoeveel elektronen moeten er minimaal door het *cytb/cytf* getransporteerd worden om 1 ATP molecule te produceren?

e. Als de evenwichts constante voor een reactie twee keer zo groot wordt als we de temperatuur verhogen van 298 K naar 308 K, wat is dan de reactie enthalpie?

f. Voor atomair waterstof (H) is de standaard vormings Gibbs vrije energie 203 kJ/mol. Beschouw de reactie



In de interstellaire ruimte komt waterstof als ongeveer 1 atoom/molecule per m^3 voor. Als dit een evenwichtsituatie is, zijn dit dan hoofdzakelijk atomen of moleculen?