

TENTAMEN CHEMISCHE THERMODYNAMICA voor F2/MNW2

Vrijdag 23 december 2005

Bij het tentamen mag gebruik worden gemaakt van een GR.

Mogelijk nodige constanten:

Gasconstante $R = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.20574 \times 10^{-2} \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31447 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Constante van Boltzmann: $k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Dichtheid van Hg(l): 13.55 g cm^{-3} , Hg(s): 14.24 g cm^{-3} .

Thermodynamische grootheden voor een aantal stoffen bij 298 K:

Stof	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
H ₂ (g)	0	130.684
Br ₂ (g)	30.907	245.46
Br (g)	111.88	175.02
HBr (g)	-36.40	198.70

Gibbs-Helmholtz relatie:

$$\left(\frac{\partial \Delta G / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Voor adiabatische expansie of compressie van het ideale gas geldt:

$$pV^\gamma = \text{constant} \quad \text{met} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

1. a. Geef de thermodynamische definitie van de molaire soortelijke warmte bij constante druk C_p , en van de molaire soortelijke warmte bij constant volume C_V .

Strikt genomen is de definitie van deze grootheden “de hoeveelheid warmte die nodig is om 1 mol van het systeem 1 graad in temperatuur te verhogen bij constante druk (by constant volume)”.

Uit deze definitie volgt:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{en} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

omdat de inwendige energie verandering gelijk is aan de hoeveelheid warmte die bij constant volume wordt toegevoerd ($\Delta U = q_V$) en de enthalpie verandering gelijk is aan de hoeveelheid warmte die bij constante druk wordt toegevoerd ($\Delta H = q_p$).

Een definitie is *niet*: $C_V = \frac{3}{2}nR$ of iets dergelijks. Dit is een speciaal geval, alleen geldig voor éénatomige ideale gassen.

b. Voor CO_2 is $C_V = 28.95 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ en $C_p = 37.27 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Leg uit waarom voor gassen altijd $C_p > C_V$. Bewijs, uitgaande van de definities, dat het verschil voor gassen gelijk moet zijn aan de gasconstante.

Voor gassen is altijd $C_p > C_V$ omdat bij constante druk warmte toevoegen het volume groter wordt, en dus een deel van de warmte in arbeid wordt omgezet, en niet gebruikt wordt voor temperatuurverhoging.

Uit de definities volgt direct dat voor ideale gassen:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta pV}{\Delta T} = C_V + nR$$

omdat $\Delta pV = nR\Delta T$.

Strict genomen is dit bewijs niet helemaal correct omdat de grootheden die constant gehouden moeten worden in het eerste geval p en in het tweede geval V is. Maar voor ideale gassen hangen U en H niet af van p of V .

Een bewijs is *niet*: voor CO_2 is het verschil $8.32 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, dit is ongeveer gelijk aan de gasconstante, dus is het altijd zo.

Evenmin is een bewijs $C_p = \frac{5}{2}nR$ en $C_V = \frac{3}{2}nR$, dus het verschil is R . Wederom zijn dit speciale gevallen die alleen voor éénatomige ideale gassen gelden.

c. Waarom is voor vaste stoffen en vloeistoffen het verschil tussen C_p en C_V veel kleiner dan voor gassen?

Omdat het volume van vaste stoffen en vloeistoffen niet erg van de druk afhangt, zodat de hoeveelheid verrichtte arbeid te verwaarlozen is.

d. Maxwell beschrijft in zijn boek "Warmtetheorie" een experiment van J. Thompson (1849) waarin deze druk uitoefent op een mengsel van water en ijs. Hij neemt waar dat onder druk een deel van het ijs smelt. Wat betekent dit voor de drukafhankelijkheid van het smeltpunt van ijs? Zou hij hetzelfde hebben waargenomen als hij in plaats van ijs een andere stof, bv kwik had genomen?

Als de druk hoger wordt, smelt er kennelijk ijs. Om ijs te laten smelten is er warmte nodig, het hele systeem wordt dus kouder, zodat we nu een mengsel van ijs en water hebben, in evenwicht, bij een lagere temperatuur dan 0°C . Het smeltpunt daalt dus.

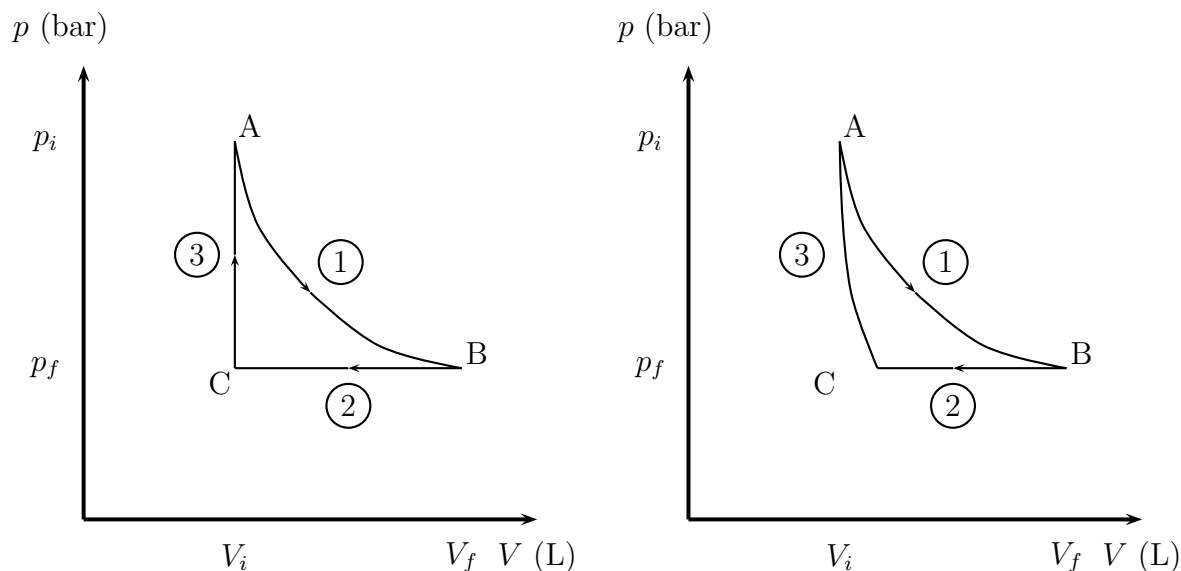
Bij kwik zou je het omgekeerde waarnemen, omdat kwik uitzet als het smelt.

Overigens hangt de gemiddelde snelheid van deeltjes (in gassen, vloeistoffen, en vaste stoffen) niet van de druk af, alleen van de temperatuur.

2. Beschouw het volgende cyclische proces voor 1 mol ideaal éénatomig gas beginnend bij 600 K en 1 bar. (1) Isotherme expansie naar een tweemaal zo groot volume; (2) Afkoelen bij constante druk tot een temperatuur van 300 K; (3) adiabatische compressie tot de oorspronkelijke toestand. Voor een éénatomig gas is de constant volume molaire warmte capaciteit $C_V = \frac{3}{2}R$. We voeren de cyclus reversibel uit.

a. Schets het proces in het (p, V) vlak.

Helaas is er in deze opgave een fout geslopen, omdat het proces zoals beschreven niet kan worden uitgevoerd. Omdat ik bij de tweede stap de temperatuur met een factor twee laat afnemen, moet het volume ook met een factor 2 afnemen, en is dan weer bij zijn oorspronkelijke waarde beland. Dan is er geen reversibel adiabatisch proces mogelijk naar de oude toestand. Slechts één persoon heeft dit geconstateerd, maar kennelijk heeft het niet geleid tot ernstige verwarring bij alle anderen. Er zijn twee diagrammen min of meer correct, en ook goed gerekend. De eerste twee stappen moesten in ieder geval goed worden weergegeven:



Isothermen zijn geen rechte lijnen, maar hyperbolen. De assen hadden natuurlijk ook verwisseld mogen worden.

b. Bereken voor ieder van de stappen de arbeid op het systeem verricht en de warmte aan het systeem toegevoerd.

Dit leidde mogelijk tot problemen in de laatste stap.

Stap 1; Dit is een isotherm proces, dus $\Delta U = 0$. Verder is het reversibel zodat

$$w = -RT \ln \frac{V_f}{V_i} = -600 \times 8.31447 \times \ln 2 = -3.46 \text{ kJ}$$

w is negatief, omdat het systeem arbeid verricht. Omdat $\Delta U = 0$, is $q = -w$.

Stap 2: In dit geval is er een temperatuur verandering van 300 K, en neemt het volume af tot het oorspronkelijke volume. Er geldt dus

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T = -300 \times 8.31447 \times 1.5 = -3.74 \text{ kJ}$$

Verder wordt er arbeid verricht op het systeem: $w = -p \Delta V$. De druk is in B gelijk aan 0.5 bar. Het volume verandert van $V_B = 99.8 \text{ L}$, naar $V_C = 49.9 \text{ L}$, dus $w = 0.5 \times 10^5 \times 49.9 \times 10^{-3} = 2.49 \text{ kJ}$. Er moet dus gedurende dit proces ook nog een hoeveelheid warmte $q = \Delta U - w = -6.23 \text{ kJ}$ het gas uitstromen.

Stap 2: Deze stap kan dus niet. We zouden vinden $q = 0$ vanwege adiabatisch, $w = 0$ omdat er geen arbeid wordt verricht, (het volume blijft constant), en dus $\Delta U = 0$, anderzijds moet $\Delta U = C_V \Delta T \neq 0$.

De meeste antwoorden op dit laatste onderdeel van deze vraag zijn dan ook goed gerekend.

c. Bereken voor ieder van de stappen de entropie verandering.

Hier lopen we natuurlijk tegen hetzelfde probleem aan als bij het vorige onderdeel.

Stap 1; In dit geval is het proces isotherm en reversibel en kunnen we gebruiken dat

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = 5.76 \text{ J K}^{-1}$$

Stap 2; Nu is de druk constant, en gebruiken we

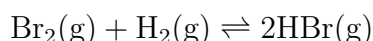
$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{5}{2} R \ln \frac{1}{2} = -14.4 \text{ J K}^{-1}$$

Stap 3 Dit is weer een contradictie. Omdat $q = 0$ is de entropieverandering ook 0, maar dan is de totale entropie verandering van de cyclus niet nul. Sommige mensen hebben aangenomen dat de totale entropie verandering bij het rondgaan van de cyclus nul moet zijn, en daaruit de entropie van de laatste stap berekend. Net als bij (b) zijn hier ook alle antwoorden goed gerekend.

d. Is het mogelijk een cyclisch proces te bedenken waarbij alleen warmte aan een reservoir wordt onttrokken en dit volledig om te zetten in arbeid? Beargumenteer je antwoord.

Het antwoord op deze vraag kan alleen **nee** zijn. Het is namelijk één van de formuleringen van de tweede hoofdwet. Als het wel zou kunnen zouden er machines mogelijk zijn met een efficiency van 1, en dat is zelfs niet mogelijk voor reversibele processen, waarbij geen wrijving optreedt.

3. We beschouwen de gasfase reactie



a. Waarom is in de tabel de waarde van de vormingsenthalpie van $\text{Br}_2(\text{g})$ niet nul?

Het enige goede antwoord is hier dat $\text{Br}_2(\text{g})$ niet in zijn standaard toestand is bij 1 bar en 298 K, dan is het namelijk een vloeistof.

b. Bereken de standaard reactie enthalpie. Is de reactie endotherm of exotherm?

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{HBr}) - \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2) = -103.7 \text{ kJ}$$

Dit is negatief dus de reactie is exotherm.

c. Bereken de standaard reactie Gibbs vrije energie.

Omdat $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, moeten we eerst de entropieverandering uitrekenen:

$$\Delta S_r^\circ = 2S_m^\circ(\text{HBr}) - S_m^\circ(\text{Br}_2) - S_m^\circ(\text{H}_2) = 21.256 \text{ J K}^{-1}$$

en dus geldt

$$\Delta_r G^\circ = -103.7 - 298 \times 21.256 \times 10^{-3} = -110.0 \text{ kJ}$$

Veel mensen vergaten dat de eerste term in kJ, de tweede in J/K gegeven is.

d. Wat is de evenwichts constante K voor deze reactie bij 298 K?

Altijd geldt:

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 1.9 \times 10^{19}$$

Veel mensen vergaten dat de vrije energie in kJ gegeven is, en R in J.

Dit is een zeer grote evenwichts constante, er komt vrijwel geen Br_2 of H_2 voor.

e. Als de partiële drukken van H_2 en Br_2 in het evenwichts mengsel respectievelijk 1 bar en 2 bar zijn, wat is dan de partiële druk van het HBr?

De evenwichts constante wordt ook gegeven door

$$K = \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{Br}_2} p_{\text{H}_2}}$$

Omdat links en rechts in de reactie evenveel moleculen voorkomen, valt de standaard druk hier uit. Voor de gegeven waarden geldt dus dat

$$p_{\text{HBr}} = \sqrt{1.9 \times 10^{19}} = 4.4 \times 10^9 \text{ bar}$$

een weliswaar wat grote, maar toch niet onmogelijke, of oneindige druk.

f. Bereken de evenwichts constante bij 398 K (je mag aannemen dat de reactie enthalpie niet van de temperatuur afhangt).

Je mag hier niet direct gebruiken dat

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 1.9 \times 10^{19}$$

en gewoon de andere temperatuur invullen, want ΔG hangt ook van de temperatuur af. Er zijn meerdere mogelijkheden. Omdat de enthalpie verondersteld wordt niet van de temperatuur af te hangen, en we op college bewezen hadden dat dan ook de entropie constant moet zijn, geldt dus

$$\Delta_r G^\circ = -103.7 - 398 \times 21.256 \times 10^{-3} = -112.2 \text{ kJ}$$

en dan vervolgens

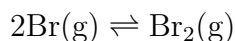
$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 5.2 \times 10^{14}$$

Je mag natuurlijk ook andere vormen van de Gibbs-Helmholtz relatie gebruiken.

g. Verwacht je dat de ligging van dit evenwicht van de druk afhangt? Beargumenteer je antwoord.

Omdat er links en rechts evenveel gas aanwezig is, kan er geen invloed op de reactie worden uitgeoefend door drukverandering.

h. Verwacht je dat de ligging van het evenwicht



van de druk afhangt? Beargumenteer je antwoord.

In dit geval zal verandering van de druk het evenwicht naar links verschuiven. Systemen zullen opgelegde veranderingen zoveel mogelijk proberen tegen te gaan (principe van Le Chatelier). Als de druk wordt verhoogd, kan het systeem hierop reageren door het evenwicht naar links te verschuiven waardoor er minder gas is, en de druk dus weer lager wordt.

4. Chromosoom I van de fotosynthetische bacterie *Rhodobacter sphaeroides* bestaat uit 3188609 baseparen in een specifieke volgorde, die begint met ATGGGCTTTGATCCA... Zoals je hopelijk weet zijn er vier verschillende basen aanwezig in het DNA van chromosomen: A(denine), C(ytosine), G(uanine), en T(ymine) en hoeven we van het paar steeds alleen maar één van de basen te geven.

a. Hoeveel microtoestanden zijn er in het totaal mogelijk met het aantal baseparen op chromosoom I? (druk dit uit als macht van 10).

Dit aantal is natuurlijk

$$\Omega = 4^{3188609}$$

Er werd gevraagd om dit uit te drukken als macht van 10. Als je rekenmachine dat niet kan, betekent dat niet dat het getal niet bestaan of oneindig is, of onbepaald of iets dergelijks.

We weten dat

$$4^{1.6609} = 10$$

(eenvoudig uit te rekenen mbv logaritmies bv), zodat

$$4^{3188609} = 10^{3188609/1.6609} = 10^{1919734}$$

Het aantal manieren om deze vraag fout te beantwoorden bleek ook vrij groot. Het antwoord is niet 3188609^4 , en ook niet $3188609!$, zoals nogal vaak gedacht werd.

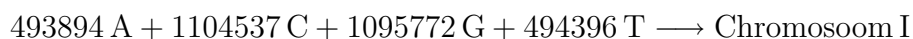
b. Hoe groot is de entropieverandering als we van de 3188609 baseparen het chromosoom I van deze bacterie vormen, en hoe verhoudt zich dat tot de kans op microtoestand "Chromosoom I".

Chromosoom I is slechts 1 microtoestand van al deze mogelijkheden. De kans dat hij dus per ongeluk gevormd zou worden is $1/10^{1919734}$, iets wat niet gedurende ons leven spontaan zal gebeuren.

De entropieverandering die voor dit proces zou gelden is dan ook

$$\Delta S = k_B \ln \frac{\Omega}{1} = 4.42 \times 10^6 k_B$$

c. Is dit dezelfde entropieverandering die we zouden meten als we de reactie



zouden uitvoeren? Beargumenteer je antwoord.

De boven uitgerekende entropie verandering is volgens mij niet degene die je zal meten bij deze reactie. Iedere reactie van bovenstaand type zal tot een mengsel van allerlei verschillende DNA's leiden, en de kans dat alleen de specifieke coli DNA ontstaat is waanzinnig klein (de kans is zelfs vrijwel 0 dat deze erbij zit). Het feit dat er 10 minder residuen bleken te staan dan in het DNA is niet echt van belang hier.

Een varieteit van antwoorden is hier mogelijk. Zolang er maar een redenering bij zat (die niet volkomen onzinnig was) is het goed gerekend.

Het blijft voor mij een open vraag wat de "positionele entropie" met warmte te maken heeft. (Bij het mengen van twee ideale gassen treedt geen enkel warmte effect op, toch is de entropie van het mengsel kennelijk groter dan die van de afzonderlijke gassen).
