

Opgaven oefeningenexamen

Chemische Thermodynamica — Fysische Scheikunde

Verantwoordelijk lesgever: Prof. Dr. Zeger Hens

31 januari 2020

Vraag 1

Water laat zich gemakkelijk oververhitten tot 120 °C, maar een kleine verstoring kan dan leiden tot plotse verdamping.

- Welke fractie van één mol water kan vanuit deze beginsituatie plots verdampen? Beschouw voor deze berekening het volledige systeem als adiabatisch.
- Hoe hoog kan door dit plotse verdampen de resterende hoeveelheid vloeibaar water opspatten in een omgeving bij kamertemperatuur?

Maak gebruik van de gegevens uit onderstaande tabel. Beschouw hierbij de warmtecapaciteit als temperatuursonafhankelijk.

Tabel 1: Geselecteerde gegevens bij 298 K

Component	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ O (l)	-285.83	75.3
H ₂ O (g)	-241.82	33.6

Vraag 2

Butaan heeft een verdampingsenthalpie van 22.4 kJ mol⁻¹ en een verdampingsentropie van 82.3 J K⁻¹ mol⁻¹ bij zijn standaard kookpunt. Voor deze opgave vormen we een ideaal mengsel van butaan en een oplosmiddel waarvan de dampdruk verwaarloosbaar klein is.

- Schets het temperatuur-samenstelling fasendiagram van dit 2-componentsysteem bij een druk van 5 bar, tussen 250 en 350 K.
- Je voegt 0.8 mol butaan en 0.2 mol van het oplosmiddel samen. Wat is de laagste temperatuur waarbij zich een damp vormt als de opgelegde druk 5 bar bedraagt?
- Wat is voor dat systeem het volume van de gasfase bij een temperatuur van 350 K?

Vraag 3

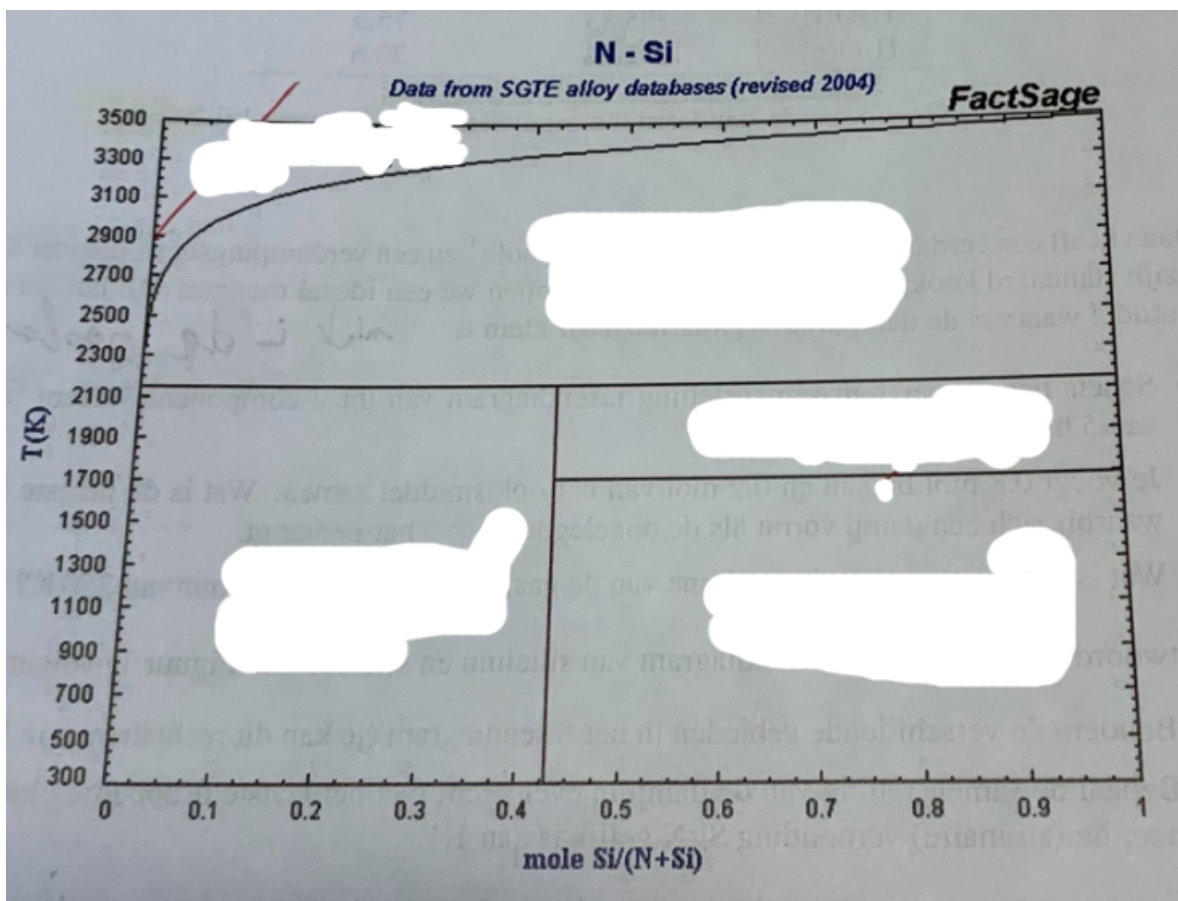
Beantwoord op basis van het fasendiagram van silicium en stikstof (zie Figuur 1) volgende vragen:

- Benoem de verschillende gebieden in het fasendiagram (je kan dit rechtstreeks in de figuur doen).
- Bepaal de samenstelling van de damp in evenwicht met het laatste druppeltje vloeibaar Si wanneer de (atomaire) verhouding Si:N gelijk is aan 1:1.

Hou voor het oplossen van dit probleem rekening met volgende gegevens:

Tabel 2: Geselecteerde gegevens bij 298 K

Component	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Si (g)	450.0	167.98
Si ₂ (g)	583.9	238.0



Figuur 1: Si-N fasendiagram. De figuur is wat onduidelijk, bij gebrek aan een duidelijkere.

Opgaven en voorbeeldoplossing oefeningenexamen Chemische Thermodynamica — Fysische Scheikunde

Verantwoordelijk lesgever: Prof. Dr. Zeger Hens

31 januari 2020

Inhoudsopgave

1	Vraag 1	1
1.1	Opgave	1
1.2	Voorbeeldoplossing	1
1.2.1	Pars prima	1
1.2.2	Pars secunda	2
2	Vraag 2	4
2.1	Opgave	4
2.2	Voorbeeldoplossing	4
2.2.1	Tekenen fasendiagram	4
2.2.2	Berekening minimumtemperatuur	5
2.2.3	Samenstelling dampfase	6
3	Vraag 3	7
3.1	Opgave	7
3.2	Voorbeeldoplossing	7
3.2.1	Benoemen v/d gebieden	7
3.2.2	Samenstelling dampfase	8

Disclaimer

Dit document werd opgesteld door een student. Het document is gebaseerd op notities die gemaakt werden tijdens een feedbackmoment bij het examen. Uitkomsten die in dit document vermeld zijn, zijn afgetoetst aan degene die tijdens dat moment werden meegedeeld. Fouten in dit document vallen buiten de verantwoordelijkheid van de lesgever en kunnen uiteraard altijd gemeld worden door een gele briefkaart te mailen naar Daniel.Withoeck@UGent.be.

Dit document is de versie van 7 juni 2020. Eventuele wijzigingen zullen zo snel mogelijk gepost worden op de gekende webpagina's. Mij rest enkel u te waarschuwen dat dit document niet geschikt is voor gevoelige lezers en kan resulteren in acute hart- en angstaanvallen. Wees voorzichtig! Dit gezegd zijnde, rest mij enkel u veel leesplezier toe te wensen.

1 Vraag 1

1.1 Opgave

Water laat zich gemakkelijk oververhitten tot 120 °C, maar een kleine verstoring kan dan leiden tot plotse verdamping.

- Welke fractie van één mol water kan vanuit deze beginsituatie plots verdampen? Beschouw voor deze berekening het volledige systeem als adiabatisch.
- Hoe hoog kan door dit plotse verdampen de resterende hoeveelheid vloeibaar water opspatten in een omgeving bij kamertemperatuur?

Maak gebruik van de gegevens uit onderstaande tabel. Beschouw hierbij de warmtecapaciteit als temperatuursonafhankelijk.

Tabel 1: Geselecteerde gegevens bij 298 K

Component	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ O (l)	-285.83	75.3
H ₂ O (g)	-241.82	33.6

1.2 Voorbeeldoplossing

1.2.1 Pars prima

Een eerste niet onbelangrijk gegeven is het feit dat het systeem als **adiabatisch** mag beschouwd worden. Dit impliceert namelijk dat ΔH van het volledige proces keurig nul moet zijn. Er zal geen warmte vrijgesteld worden doorheen de volledige cyclus.

Om de eerste deelvraag op te lossen, moet het proces opgesplitst worden. In een eerste stap zal het oververhitte water **afgekoeld** worden tot zijn **kooktemperatuur**, zijnde 100 °C. In de tweede stap zal dan **gedeeltelijke verdamping** optreden en verdampt een fractie α van het vloeibare water. In de eerste stap zal warmte vrijkomen, die in de tweede stap opgebruikt zal kunnen worden. Hieronder wordt de warmteconsumptie voor beide stappen bepaald.

In de eerste stap zal oververhit water simpelweg worden afgekoeld. De warmte die bij dit proces vrijkomt wordt eenvoudig gevonden als

$$q = C_{p,\ell} \Delta T \quad (1.1)$$

Hierbij moet opgemerkt worden dat de temperatuur van het water afneemt, en zodoende $\Delta T < 0$ zal zijn, en $q < 0$ zal zijn. We prijzen onszelf gelukkig, want dit betekent dat het eerste proces zoals verwacht warmte afgeeft. Die warmte zal in het tweede deelproces terug worden opgenomen.

In het tweede proces wordt een fractie, hiervoor benoemd als α , verdampt. Er blijft daarna logischerwijs een fractie $1 - \alpha$ aan vloeibaar water achter. Om de verdamping te realiseren is een warmtehoeveelheid q , afkomstig uit het eerste deelproces, beschikbaar. De berekening gebeurt op basis van de **verdampingsenthalpie** ΔH_{vap} van water. Die kan eenvoudig berekend worden met de gegevens uit Tabel 1. Merk op dat hierbij de **temperatuursafhankelijkheid** van ΔH_{vap} moet meegenomen worden! Die afhankelijkheid wordt, voor een zuivere stof, beschreven door (1.2).

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{T_e} C_p(T) dT \quad (1.2)$$

Zeger is gelukkig zo lief om ons constante warmtecapaciteiten te geven, zodat (1.2) sterk vereenvoudigd kan worden, en de integraal vervangen kan worden door een simpele vermenigvuldiging $C_p \Delta T$. Wanneer de verdamping beschouwd wordt, dient (1.2) aangepast te worden: er zal met een verschil van warmtecapaciteiten gewerkt moeten worden. Dit valt eenvoudig in te zien door (1.2) toe te passen op de vloeistoffase en daarna op de nieuwe dampfase. Dit levert

$$\Delta H_{\text{vap}}(100^\circ \text{C}) = [(\Delta_f H_g^\circ - \Delta_f H_\ell^\circ) + 75 \text{ K} \times (C_{p,g} - C_{p,\ell})] = 40882.5 \text{ J/mol} \quad (1.3)$$

Waaruit onmiddellijk volgt:

$$q = \alpha \Delta H_{\text{vap}}(100^\circ \text{C}) = \alpha [\Delta_f H_g^\circ - \Delta_f H_\ell^\circ + 75 \text{ K} \times (C_{p,g} - C_{p,\ell})] \quad (1.4)$$

Om α te bepalen, dient vergelijking (1.1) in (1.4) gesubstitueerd te worden. Dit levert

$$-C_{p,\ell} \Delta T = \alpha \Delta H_{\text{vap}}(100^\circ \text{C}) \quad (1.5)$$

Het minteken geeft aan dat in de eerste stap warmte vrijgesteld wordt, die in de tweede stap geconsumeerd wordt. Vergelijking (1.5) kan zeer eenvoudig omgevormd worden tot een uitdrukking in α . De numerieke evaluatie v/d **warmtebalans** kan in eenzelfde stap uitgevoerd worden.

$$\alpha = -\frac{C_{p,\ell} \Delta T}{\Delta H_{\text{vap}}(100^\circ \text{C})} = \frac{75.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 20 \text{ K}}{40882.5 \text{ J/mol}} \approx 0.037 \quad (1.6)$$

Er zal dus zo'n **3.7%** van het oorspronkelijk aanwezige water verdampt worden. Merk op dat deze oefening gebruik maakt van constante warmtecapaciteiten, hetgeen uiteraard slechts een benadering is van de werkelijke wereld. Daarnaast werd, omdat het niet anders werd gegeven, aangenomen dat de druk in deze oefening constant is en gelijk is aan de atmosferedruk.

1.2.2 Pars secunda

Nu het eerste deel is afgehandeld, kan gekeken worden naar het tweede deel van de jolige oefening. In deze oefening moeten we berekenen hoe hoog het water kan spatten door de verdamping. De meer aandachtige lezer had na het lezen van de opgave wellicht al een déja vu gekregen naar de **weblecture** met Sebastian Vettel en Mark Webber en de champagne.

Wanneer het water opspat, zal het verdampingsproces zorgen voor een zekere **arbeid** op het water. Het zal dus zaak zijn om te berekenen **hoeveel** arbeid er wordt geleverd, en dan de **wet van behoud van energie** toe te passen tussen die arbeid en de **potentiële gravitationele** energie v/h water.

De eerste vraag die zich opdringt is natuurlijk hoe the fuck we de totaal geleverde arbeid w gaan bepalen. We zullen moeten vertrekken vanuit het gegeven dat het systeem een adiabaat is, en dat dus $\Delta H = 0$. Daarnaast weten we dat

$$dH = \delta q + \delta w \Rightarrow \Delta H = 0 = q + w \Leftrightarrow w = -q \quad (1.7)$$

Daarmee hebben we het probleem enigzins weten te verplaatsen naar het uitrekenen van de uitgewisselde warmtehoeveelheid. Merk op dat het symbool q hier niet correspondeert met hetzelfde symbool uit de eerste deelvraag! De gezochte q berekenen kan relatief gemakkelijk. We kennen namelijk volgende definitie van de entropieverandering ΔS .

$$dS = \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} dT \quad (1.8)$$

Uit definitie (1.8) volgt volgende uitdrukking voor q bij een omgevingstemperatuur T_0 :

$$\delta q = T_0 dS \Rightarrow q = T_0 \Delta S \quad (1.9)$$

Uit vergelijking (1.7) volgt dan onmiddellijk

$$w_{\text{max}} = -q_{\text{max}} = -T_0 \Delta S \quad (1.10)$$

Tiens, tiens. We vinden een verband tussen de maximaal mogelijke arbeid en de **Gibbs vrije energieverandering** van het probleem. Dit gaat een aantal problemen ietsje makkelijker oplosbaar maken. We zullen namelijk slechts nog de entropieveranderingen van de processtappen moeten berekenen.

De ΔS_1 , de entropieverandering van het eerste proces, kan berekend worden via de definitie in (1.8). Dit levert

$$\Delta S_1 = \int_{393.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} \frac{\delta q}{T} dT = \int_{393.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} \frac{C_{p,\ell} dT}{T} = C_{p,\ell} \ln \frac{373.15 \text{ K}}{393.15 \text{ K}} = -3.93 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (1.11)$$

De waarde uit de eerste deelstap is negatief. Dit doet ons vermoeden dat de waarde ΔS_2 sterk positief zal moeten zijn. Dit kan eenvoudig beredeneerd worden: er zal namelijk een zekere fractie vloeibaar water verdampt worden, en overgaan naar de gasfase. Meer toelichting behoeft dit niet. De entropieverandering die hoort bij de tweede stap kan bepaald worden door het verdampingsevenwicht te beschouwen. Vermits in deze situatie een **evenwicht** ondersteld wordt bij 100 °C, geldt

$$\Delta G_{\text{vap}} = 0 \Leftrightarrow \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{373.15 \text{ K}} = +109.60 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (1.12)$$

Deze waarde komt goed overeen met waarden uit de literatuur¹. We kunnen nu de entropieverandering ΔS van het ganse proces berekenen.

$$\Delta S = 1 \text{ mol} \times \Delta S_1 + \alpha \Delta S_{\text{vap}} = 0.1405 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1.13)$$

De bepaling van de ΔG van het proces is gemakkelijk. Er wordt gewerkt bij een omgevingstemperatuur van 298.15 K. De energiebalans kan nu opgesteld worden. Merk op dat er, zonder dat er al te veel aandacht aan besteed wordt, gewerkt wordt met **absolute waarden**!

$$|\Delta G| = |-T_0 \Delta S| = T_0 \Delta S = mg \Delta h \Leftrightarrow \Delta h = \frac{T_0 \Delta S}{mg} \quad (1.14)$$

Hierin stelt m de initiële massa vloeibaar water voor, T_0 de omgevingstemperatuur en g de sterkte van het zwaarteveld. De massa m kan bepaald worden met de molaire massa van water, zijnde 18.02 g/mol. Dit levert

$$\Delta h = \frac{T_0 \Delta S}{mg} = \frac{298.15 \text{ K} \times 0.106 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{18.02 \text{ g/mol} \times 9.81 \text{ m/s}^2} \approx 178.889 \text{ m} \quad (1.15)$$

Het water (ja, de damp hoort hier nog bij!) zal dus zo'n **178.89 m** hoog kunnen gaan. Die waarde wijkt af van de waarde uit de modeloplossing waarop dit document gebaseerd is. Vermoedelijk is dit een gevolg van het feit dat zelfs kleine aanpassingen aan de gebruikte parameters (temperaturen...) een zeer grote invloed hebben op het uiteindelijke resultaat. De waarde uit de bron is 209 meter.

¹Perry's Chemical Engineers' Handbook (9e editie) vermeldt een waarde van 109.1 J K⁻¹ mol⁻¹.

2 Vraag 2

2.1 Opgave

Butaan heeft een verdampingsenthalpie van 22.4 kJ mol^{-1} en een verdampingsentropie van $82.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bij zijn standaard kookpunt. Voor deze opgave vormen we een ideaal mengsel van butaan en een oplosmiddel waarvan de dampdruk verwaarloosbaar klein is.

- Schets het temperatuur-samenstelling fasendiagram van dit 2-componentsysteem bij een druk van 5 bar, tussen 250 en 350 K.
- Je voegt 0.8 mol butaan en 0.2 mol van het oplosmiddel samen. Wat is de laagste temperatuur waarbij zich een damp vormt als de opgelegde druk 5 bar bedraagt?
- Wat is voor dat systeem het volume van de gasfase bij een temperatuur van 350 K?

2.2 Voorbeeldoplossing

Dit is een jolige vraag over **binaire mengsels**. In de eerste vraag moeten we een fasendiagram tekenen op basis van een aantal berekeningen, al is dat vrij logisch, in de tweede een temperatuurtje berekenen en in de derde het volume van de gasfase bij een gegeven temperatuur en druk.

2.2.1 Teken een fasendiagram

In deze deelopgave moeten we een eenvoudig fasendiagram tekenen. We zijn geluksvogels! Er zal namelijk maar één transformatie een rol spelen, zijnde de verdamping van het butaan. Het andere goedje, het oplosmiddel A , bezit namelijk een **verwaarloosbare dampdruk**. Dit betekent dat A **niet vluchtig** is, en altijd in de **vloeistoffase** in het mengsel zal voorkomen.

Een eerste stap die we kunnen zetten, is het bepalen van het **kookpunt** van zuiver butaan. Dit kan door het verdampingsproces te beschouwen als een chemisch evenwicht tussen vloeibaar en gasvorming benzeen. De enige factor die voorkomt in de bijhorende uitdrukking is de partiële druk p_B van het gasvormig butaan. We kunnen dus schrijven (zie ook het hoofdstuk over chemisch evenwicht):

$$p_B = p^\circ \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

In die vergelijking stelt p_B de dampdruk van butaan voor, p° een referentiedruk van 1 bar, R de universele gasconstante en T de heersende temperatuur. Aangezien in dit systeem enkel butaan als gas kan voorkomen, kan de omgevingsdruk p (5 bar – zie opgave) gelijk gesteld worden aan de dampdruk p_B van butaan.

Vergelijking (2.1) kan in enkele stappen omgevormd worden naar de temperatuur T . De omvorming wordt als triviaal beschouwd. Merk op dat de waarde van het quotiënt $p_B/p^\circ = 5$ reeds werd ingevuld.

$$T = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\Delta S_{\text{vap}} - R \ln 5} = 325 \text{ K} \quad (2.2)$$

Helaas is butaan niet in zuivere vorm aanwezig, maar wel als een **component v/e binair mengsel**. Dit betekent dat vergelijking (2.2) niet altijd geldt. De andere component van het mengsel zal namelijk een belangrijke rol spelen, waardoor het kookpunt van het ideale mengsel verhoogd wordt. Dit soort situaties vereist een **gelijkheid van chemische potentialen** (evenwicht dus). Wanneer het hele mengsel in chemisch evenwicht is, zal het volgende gelden:

$$\mu_{B,\ell} = \mu_{B,g} \quad (2.3)$$

Bon, nu we dat weten, willen we graag nog wat meer punten halen met deze oefening. We herinneren ons dat de chemische potentiaal van een vloeibare fase (een mengsel van A en B) gegeven wordt door

$$\mu_{B,\ell} = \mu_{B,\ell}^\circ + RT \ln x_{B,\ell} \quad (2.4)$$

Waarbij x staat voor een molfractie. Het volgende ontbrekend puzzelstukje is de chemische potentiaal van het gasvormig butaan. Die wordt gegeven door:

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} = \mu_{B,g}^\circ + RT \ln 5 \quad (2.5)$$

En nu kunnen we vergelijkingen (2.4) en (2.5) substitueren in (2.3). Dit levert na een beetje herschikken:

$$\mu_{B,\ell}^\circ + RT \ln x_{B,\ell} = \mu_{B,g}^\circ + RT \ln 5 \quad (2.6)$$

Een beetje herschrijven levert al snel

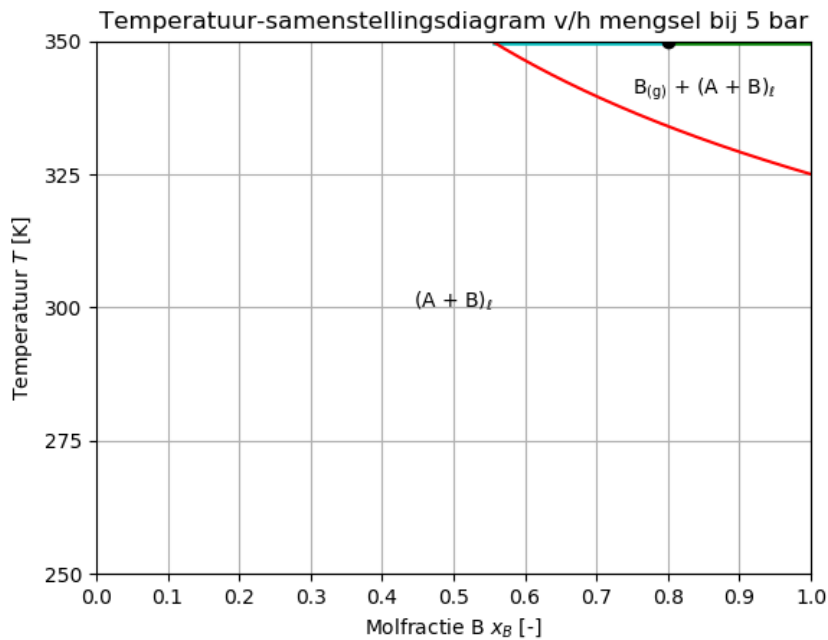
$$\mu_{B,\ell}^\circ - \mu_{B,g}^\circ = -\Delta G_{\text{vap},m} = RT \ln \frac{5}{x_{B,\ell}} \quad (2.7)$$

Die uitdrukking kan nu herschreven worden om een uitdrukking voor de temperatuur T te bekomen.

$$T = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{R \ln x_{B,\ell} + \Delta S_{\text{vap},m} - R \ln 5} \quad (2.8)$$

We vergelijken die uitdrukking met (2.2). We merken een sterke gelijkenis tussen beide uitdrukkingen. Er lijkt enkel een extra term in de noemer te zijn geïntroduceerd. Die term kwantificeert de **invloed** van de **dampfractie v/h solvent A** in het systeem op het kookpunt van butaan. Nu hebben we alle informatie die nodig is om het fasendiagram te tekenen.

Zegertje heeft ons gevraagd om slechts één stukje diagram te tekenen, zijnde dat tussen 250 K en 350 K. In dat gebied wordt één overgang verwacht, zijnde die tussen vloeibaar en gasvormig butaan. Een hoger gehalte aan butaan zorgt voor een lager kookpunt. De verkregen grafiek (gemaakt met Python – Zeger zal genoeg moeten nemen met een schets) is weergegeven in Figuur 1.



Figuur 1: Het gevraagde fasendiagram. De rode lijn toont de temperatuur T waarbij de fasentransformatie optreedt als functie van de molfractie x_B . De groene en blauwe lijn bovenaan de figuur zijn nodig om deelvraag 3 op te lossen.

2.2.2 Berekening minimumtemperatuur

Dit is gewoon een kwestie van formule (2.8) netjes in te vullen. We bekomen

$$T = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R \ln 0.8 + \Delta S_{\text{vap}} - R \ln 5} = \frac{22400}{-1.855 + 82.3 - 13.38} = \frac{22.4 \text{ kJ mol}^{-1}}{67.07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 334 \text{ K} \quad (2.9)$$

2.2.3 Samenstelling dampfase

In de volgende deelvraag moet de **samenstelling** van de dampfase bij een temperatuur van 350 K en een druk van 5 bar bepaald worden. Het fasendiagram uit Figuur 1 kan goed van pas komen. Om de samenstelling van de aanwezige vloeistof- en gasfase te bepalen, kan gebruik gemaakt worden van de **hefboomregel**.

In beide methodes moet eerst bepaald worden bij welke molfractie x_B het overtollige butaan begint te koken, en dus een dampfase ontstaat. Dit kan andermaal gebeuren door als brave kindjes formule (2.8) te aanbidden (deels omdat ge serieus gek***t zijt als ge die niet gevonden hebt). De formule kan opgelost worden naar x_B .

$$(2.8) \Rightarrow R \ln x_B + \Delta S_{\text{vap}} - R \ln 5 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \Leftrightarrow R \ln x_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} - \Delta S_{\text{vap}} + R \ln 5 \quad (2.10)$$

In die uitdrukking zie je wellicht al iets in de trant $\Delta G/RT$ verschijnen. Er zal echter een extra factor in de finale uitdrukking voorkomen.

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} + \ln 5 \Leftrightarrow x_B = 5 \exp \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \right) = 0.5534 \quad (2.11)$$

De molfractie B waarbij de overgang zal optreden (aka de positie van de rode lijn uit het fasendiagram) bedraagt dus 0.5534. Uit dit resultaat kan besloten worden dat

- De vloeistoffase zo'n 44.66 mol% oplosmiddel A zal bevatten en 55.34 mol% butaan.
- De gasfase uit zuiver butaan bestaat.
- Bij de gegeven samenstelling van het mengsel zullen zowel een gas- als een vloeistoffase aanwezig zijn. De dampfractie van het mengsel wordt verder aangeduid als α , de fractie vloeistof als $1 - \alpha$.

De hefboomregel levert ons de dampfractie α in het mengsel.

$$\alpha = \frac{x_B - x_{B,\ell}}{x_{B,g} - x_{B,\ell}} = \frac{0.800 - 0.553}{1.000 - 0.553} = 0.5522 \quad (2.12)$$

Dit impliceert dat zo'n 55.22% v/d materie in de gasfase en 44.78% van de materie in het mengsel in de vloeistoffase voorkomt². Dit matcht ook keurig met de **molbalans** op het **oplosmiddel A**. Al het oplosmiddel zit immers in de vloeibare fase. Eén mol vloeistof zou, bij de gegeven omstandigheden, zo'n 0.448 mol aan A bevatten. Het volledige mengsel bevat precies één mol deeltjes, waarvan 0.2 mol A. Uit de balans volgt dat

$$0.2 = (1 - \alpha) \times 0.448 \Leftrightarrow 1 - \alpha = 0.4478 \Leftrightarrow \alpha = 0.5522 \quad (2.13)$$

Aangezien het volledige mengsel één mol deeltjes bevat, weten we dat zo'n 0.5522 mol deeltjes in de gasfase zit. De ideale gaswet levert nu het gezochte volume v/d gasfase.

$$pV = nRT \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.5522 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 350 \text{ K}}{5 \text{ bar}} = 3.21 \text{ l} \quad (2.14)$$

De gasfase neemt dus een volume in van zo'n **3.21 liter**.

²Tussenresultaten werden bekomen door te rekenen met de waarden in Maple, zonder afrondingen.

3 Vraag 3

3.1 Opgave

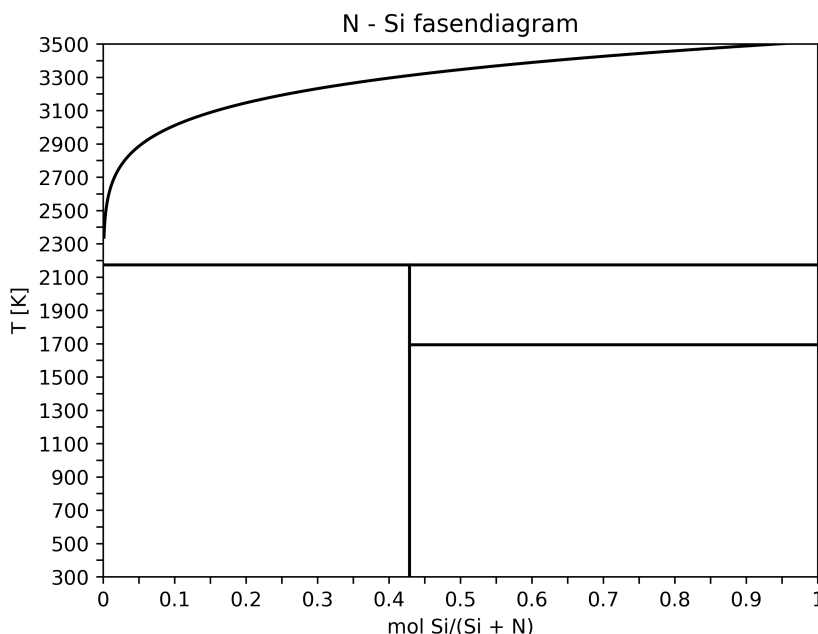
Beantwoord op basis van het fasendiagram van silicium en stikstof (zie Figuur 2) volgende vragen:

- Benoem de verschillende gebieden in het fasendiagram (je kan dit rechtstreeks in de figuur doen).
- Bepaal de samenstelling van de damp in evenwicht met het laatste druppeltje vloeibaar Si wanneer de (atomaire) verhouding Si:N gelijk is aan 1:1.

Hou voor het oplossen van dit probleem rekening met volgende gegevens:

Tabel 2: Geselecteerde gegevens bij 298 K

Component	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Si (g)	450.0	167.98
Si ₂ (g)	583.9	238.0



Figuur 2: Reconstructie van het Si-N fasendiagram dat op het examen gegeven werd. Het diagram werd samengesteld met gegevens uit Perry's Chemical Engineers' Handbook (9e editie), het *Handbook of Chemistry and Physics* en NIST. Kleine afwijkingen t.o.v. het origineel zijn altijd mogelijk :).

3.2 Voorbeeldoplossing

3.2.1 Benoemen v/d gebieden

In deze eerste deelvraag is het de bedoeling om uit te vissen **welke fasen** aan welke gebieden toegeschreven kunnen worden. De verticale as toont de temperatuur T in Kelvin, de horizontale de molfractie x_s van silicium. De molfractie x_n van stikstof wordt dus gegeven door $1 - x_s$.

Een eerste opvallende verschijning in het fasendiagram is de verticale lijn bij een molfractie $x_s \approx 0.425$. Die lijn geeft weer dat bij die molfractie een **verbinding** gevormd wordt met een **vaste samenstelling** (zoals bijvoorbeeld een zout – daarvan ligt de samenstelling vast en kan men bijvoorbeeld niet een hoop extra kationen toevoegen etc.) Vermits in dit diagram enkel Si en N voorkomen, zal die lijn corresponderen met een **verbinding tussen stikstof en silicium**. Uit een eenvoudige ladingsbalans wordt gevonden dat de formule v/d verbinding in kwestie Si_3N_4 is.

Links van de lijn zal er een **overmaat** stikstof aanwezig zijn dan de stoichiometrische hoeveelheid die in de Si-N verbinding kan verwerkt worden. Er zal dus zowel Si_3N_4 als stikstofgas (N_2) aanwezig zijn. De verticale lijn geeft, zoals eerder aangehaald, de perfecte stoichiometrische verhouding tussen Si en N aan. Bij die atomaire verhouding zal een zuivere verbinding gevormd worden. Merk op dat dit de enige mogelijke samenstelling is waarbij dit kan en dat de stoichiometrische verhouding $\frac{n_s}{n_s+n_n} = x_s$ gelijk is aan $3/7 \approx 0.429$. Rechts van die verticale lijn is er meer silicium aanwezig dan in de verbinding kan worden verwerkt. Er zal, bij een temperatuur onder de eerste horizontale lijn, dus vast Si aanwezig moeten zijn naast Si_3N_4 .

Het volgende op te helderen mysterie zijn de drie **horizontale** lijnen in het fasendiagram. Om dit op te lossen kan je proberen om bij Zeger een klinker te kopen. Ik vrees dat dit niet zoveel succes zal hebben, tenzij je ergens een oprit moet aanleggen. De horizontalen zijn een indicatie voor een evenwicht waarbij de temperatuur niet als onafhankelijke variabele beschouwd kan worden, en opgelegd wordt door externe parameters (zoals de druk p van het systeem). Op elk punt van de horizontale zal het systeem precies **één vrijheidsgraad** bezitten (de druk p). Merk op dat de samenstelling v/h systeem op de horizontale keurig vastligt. De **fasenregel van Gibbs** zal meer nuttige info opleveren.

$$F = C - P + 2 \Leftrightarrow P = C + 2 - F \quad (3.1)$$

Hierin stelt F het aantal vrijheidsgraden v/h systeem voor, P het aantal fasen dat bij het evenwicht aanwezig is en C het aantal onafhankelijke componenten. Hier zijn Si en N de twee onafhankelijke componenten ($C = 2$) i.h. systeem. Er is $F = 1$ vrijheidsgraad in het systeem. Hieruit volgt onmiddellijk dat bij elk van de drie horizontalen $P = 3$ fasen aanwezig moeten zijn. Er zullen, behalve op de verticale die matcht met stoichiometrisch Si_3N_4 , immer twee fasen voorkomen aan elk v/d zijden v/h evenwicht. Vermits er maar $P = 3$ fasen bij het evenwicht betrokken zijn, moet één fase in het evenwichtsmengsel aanwezig blijven en niet veranderen.

Wat betekent dit nu? Eerst wordt de overgang links van Si_3N_4 bekeken. Onder de horizontale zijn Si_3N_4 en stikstofgas (N_2) aanwezig. Met het stikstofgas kan niets meer gebeuren. De meest aannemelijke overgang is de ontbinding van Si_3N_4 tot stikstofgas en silicium. Bij de hoge temperatuur is het Si in vloeibare vorm aanwezig.

Wat gebeurt er rechts van Si_3N_4 ? Helemaal onderaan is er vast Si aanwezig, samen met Si_3N_4 . Dit mengsel ondergaat twee transformaties, tot een mengsel van vloeibaar Si en N_2 . De ontbinding van Si_3N_4 rond 1700 K zou in strijd zijn met het uitblijven van een horizontale links van de verticale (als Si_3N_4 niet zou kunnen bestaan boven een temperatuur van circa 1700 K, zou dit zich ook links van de verticale moeten manifesteren). Er kan besloten worden dat de vaste overmaat Si boven de onderste horizontale zal smelten tot vloeibaar Si. Bij de bovenste horizontale (ca. 2150 K) ontbindt Si_3N_4 vervolgens.

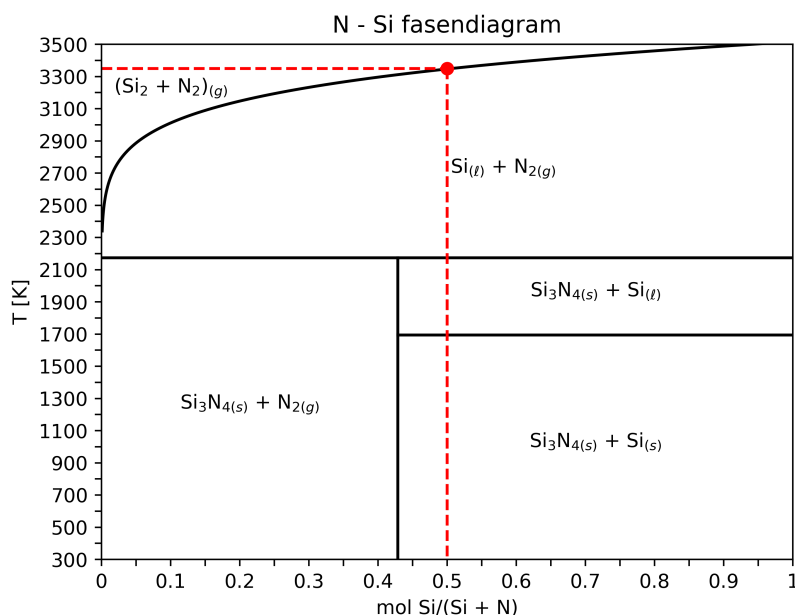
Er kan eenvoudig nagegaan worden dat in elk van die evenwichten aan (3.1) voldaan is. Links is er evenwicht tussen een vaste, vloeibare en gasfase. Rechts is er achtereenvolgens evenwicht tussen een vaste (eerst constante) Si_3N_4 -fase, een vaste Si-fase en een vloeibare Si-fase. Bij het tweede evenwicht ontbindt Si_3N_4 en is die vaste fase in evenwicht met een vloeibare Si-fase die voorkomt aan beide zijden van het evenwicht en gasvormig N_2 .

Nu rest ons nog één vraag, zijnde de mysterieuze overgang helemaal bovenaan in het fasendiagram. De redenering met Gibbs (en die ene vrijheidsgraad) kan hier niet toegepast worden. In dit geval wordt een mengsel van vloeibaar Si en stikstofgas omgezet in één gasmengsel van Si en stikstof. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de gasfase steeds als één fase beschouwd moet worden! Vloeibaar Si is dus in evenwicht met één gasvormig mengsel van Si_2 , dat een lagere ΔG_f° bezit dan Si, en N. Uit (3.1) volgt dan ook dat er $F = 2$ vrijheidsgraden zijn in het systeem.

Figuur 3 toont tot slot het resultaat van de ellenlange, Zegeriaanse, redenering hierboven.

3.2.2 Samenstelling dampfase

Eindelijk, de laatste deelvraag van deze hellevaart! De samenstelling van de damp moet bepaald worden. Het spreekt enigzins voor zich dat de damp zal bestaan uit stikstofgas en Si. De gegevens uit de opgave doen ook enigzins vermoeden dat er ook een Si-fractie in de damp aanwezig zal zijn. De



Figuur 3: Ingevulde versie van het fasendiagram uit Figuur 2. De rode aanduidingen tonen het werkpunt dat in de tweede deelvraag gebruikt wordt.

voornaamste moeilijkheid zal nu zijn om uit te vissen hoeveel silicium aanwezig is als Si en hoeveel als Si_2 .

Dit is dus een oefeningetje op **chemisch evenwicht**. Bij het evenwicht zullen drie fasen betrokken zijn: Si, Si_2 en N_2 . Er kan enkel reactie optreden volgens



In dit vraagstuk wordt het evenwicht onderzocht tussen de gasfase en het laatste druppeltje vloeibaar silicium. Dit betekent dat de gasfase in **evenwicht** is met de vloeistof, en dat alles zich afspeelt op de evenwichtslijn, ofwel bij een temperatuur $T \approx 3350$ K, zoals kan afgelezen worden uit het fasendiagram. Doordat er nog maar één druppeltje vloeistof overblijft, kunnen we de hoeveelheid silicium die erin voorkomt **verwaarlozen**³. Verderop wordt dus aangenomen dat al het Si en N in de gasfase aanwezig is, zodat die uit 50 mol% Si_2 en N bestaat. Van beide stoffen is – voor de omzetting uit (3.2) start – een hoeveelheid n_0 aanwezig. Een fractie α van het oorspronkelijke Si_2 (dit blijkt thermodynamisch stabiel te zijn dan Si) zal vervolgens reageren. Om dit te verduidelijken, kan een **moltablel** opgesteld worden.

	N_2	Si_2	Si	Totaal
Initieel	n_0	n_0	0	$2n_0$
Reactie	0	$-\alpha n_0$	$+2\alpha n_0$	
Na reactie	n_0	$(1 - \alpha)n_0$	$2\alpha n_0$	$(2 + \alpha)n_0$
Molfractie x	$1/2 + \alpha$	$1 - \alpha/2 + \alpha$	$2\alpha/2 + \alpha$	1

De evenwichtsconstante K_p kan thermodynamisch bepaald worden. Vermits een **ideaal gasmengsel** ondersteld wordt, wordt de partiële druk van een component y gevonden als het product van de molfractie x_y met de totaal druk, zijnde een standaarddruk p° van 1 bar. Dit levert

$$K_p = \frac{p_{\text{Si}_2}}{p_{\text{Si}}^2} = p^\circ \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \frac{1 - \alpha/2 + \alpha}{(2\alpha/2 + \alpha)^2} \times \frac{1}{p^\circ} = \frac{(1 - \alpha)(2 + \alpha)}{4\alpha^2} \quad (3.3)$$

Merk op dat $p^\circ = 1$ waardoor die factor wegvalt. Na de nodige eenvoudige thermodynamische berekeningen, wordt gevonden dat $\Delta G(3350 \text{ K}) = +12.07 \text{ kJ/mol}$. Waaruit al snel volgt dat $\alpha = 0.62$ moet zijn. Hiermee wordt gevonden dat de **dampfase 38.2 molprocent stikstofgas, 47.3 mol% Si en 14.5 mol% Si_2 bevat**.

³ Anders zou de initiële samenstelling van de damp kunnen verschillen van de globale v/h systeem. Als we daarmee rekening zouden moeten houden (omdat er nog vloeibaar Si voorkomt), wordt de vraag behoorlijk complex.

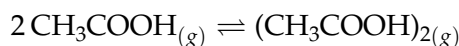
Examenvragen Fysische Scheikunde

Deel oefeningen

28 mei 2019

Oefening 1

Aziijnzuur kan dimeriseren volgens de reactievergelijking



Het dimerisatie-evenwicht wordt onderzocht door azijnzuur te laten verdampen in een container, bij een volume van 21.45 cm^3 en een druk van 101.9 kPa , waarna de container wordt afgesloten. Dit proces wordt een eerste maal uitgevoerd bij een temperatuur van 437 K . Er wordt een massastijging van 51.8 mg waargenomen. Dezelfde handelingen werden uitgevoerd bij een temperatuur van 471 K , hetgeen resulteerde in een massastijging van 41.5 mg .

- (1) Bereken, met behulp van de gegevens hierboven, en de gegevens uit Tabel 1 de dimerisatieënthalpie van azijnzuur. Interpreteer je resultaat.
- (2) Bereken het standaard kookpunt van azijnzuur.
- (3) Schets het verloop van de standaard verdampingsenthalpie van azijnzuur tussen 330 K en 550 K .

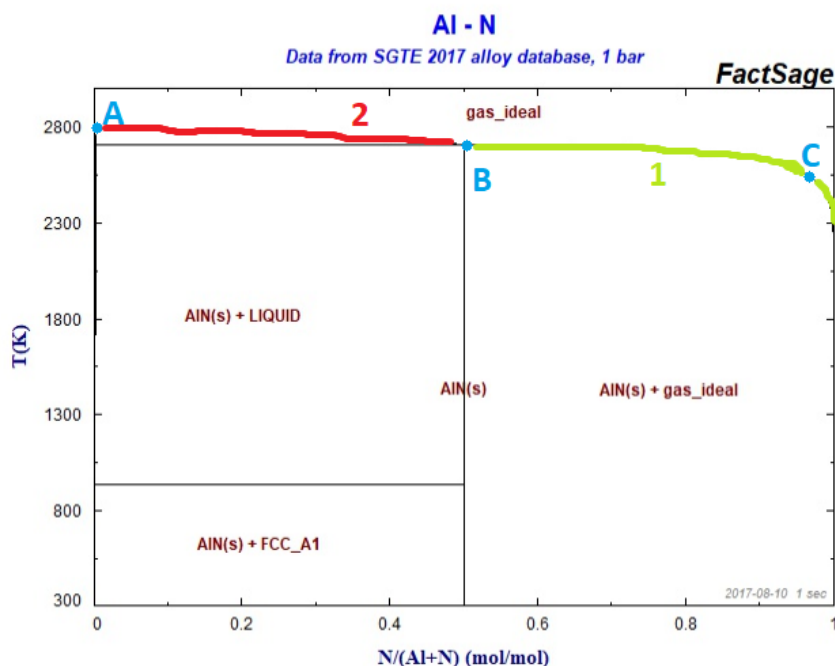
	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ/mol)}$	$S_m^\circ \text{ (J/molK)}$
$\text{CH}_3\text{COOH(g)}$	-432.2	232.47
$\text{CH}_3\text{COOH(l)}$	-484.5	159.8

Tabel 1: Enkele gegevens

Verduidelijking door de assistent: We laten azijnzuur verdampen en vangen de damp op in een (initieel lege) container. We sluiten de container af, en er stelt zich een evenwicht in onder de omstandigheden zoals in de vraag beschreven. De molaire massa's van het koolstof-, waterstof- en zuurstofatoom werden nog eens gegeven (want je zal ze nodig hebben). Merk op dat er geen warmtecapaciteiten zijn gegeven (je zal ze dus niet nodig hebben).

Oefening 2

Zij gegeven het fasendiagram van aluminiumnitride (Figuur 1) en de thermodynamische data voor $\text{Al}_{(l)}$ (Tabel 2).



Figuur 1: Het fasendiagram van Al en N. De horizontale as toont de molfractie stikstof, x_N , de verticale as de temperatuur. Op het examen waren alle aantekeningen op het fasendiagram gewist. De punten A, B en C en de gekleurde lijnen waren uiteraard wel weergegeven.

- (1) Duid de verschillende gebieden op het fasendiagram aan (dit mag op het diagram zelf).
- (2) Geef de vergelijkingen die de evenwichten, aangeduid op de figuur, bepalen.
- (3) Hieronder zijn de thermodynamische data van Al(l) gegeven. Bepaal, uitgaande van deze data en gegevens uit andere opgaven, de standaard vormingsenthalpiën van de andere componenten die voorkomen in de aangeduide evenwichten.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S_m° (J/molK)
Al(l)	+10.6	39.6

Tabel 2: Thermodynamische gegevens van Al_(l).

	T (K)	x_N
A	2800	0
B	2700	0.5
C	2550	0.96

Tabel 3: Gegevens bij de punten A, B en C, aangeduid op het fasendiagram.

Verduidelijking door de assistent: Aluminiumnitride kan enkel voorkomen als een vaste stof. De 'gegevens uit andere opgaven' in deelvraag (3) verwijst naar de data uit het fasendiagram (zie bijvoorbeeld Tabel 3).

Examenvragen Fysische Scheikunde

Deel theorie

27 mei 2019 – namiddag

1 Figuur (mondeling)

Het mondelinge gedeelte (op 5 punten) bestond traditiegetrouw uit het toelichten van een figuur. De figuur die je moest toelichten was **Figuur 10.7**, het fasendiagram van het mengsel van benzeen en naftaleen (bladzijde 133 in het boek).

Enkele (bij)vragen waren:

- Wat stellen de lijnen op figuur A voor?
- Wat stelt het snijpunt van die lijnen voor?
- Is er een eutectisch punt in dit mengsel? Wat stelt zo'n punt voor?
- Waarom is het een eutectisch punt? Wat zegt de Fasenregel van Gibbs hierover?
- Welke vrijheidsgraad hebben we in dit geval? *Antwoord: de druk*
- Welke gebieden (met verschillende toestanden) kan je van figuur B aflezen?
- Kijk bij een welbepaalde molfractie en temperatuur (bv. $x_{\text{naf}} = 0.6$ en $T = 320$ K). Wat is de samenstelling van de fasen die dan voorkomen? Hoe lees je die af?
- Bij die combinatie van x en T : is er meer vloeibare of vaste fase aanwezig? Hoe lees je dit af? Welke verhoudingen bekijk je?
- Waarom noemen we die regel de hefboomregel?
- Treedt er ergens in dit fasendiagram vriespuntsverlaging op? Zo ja, waar?

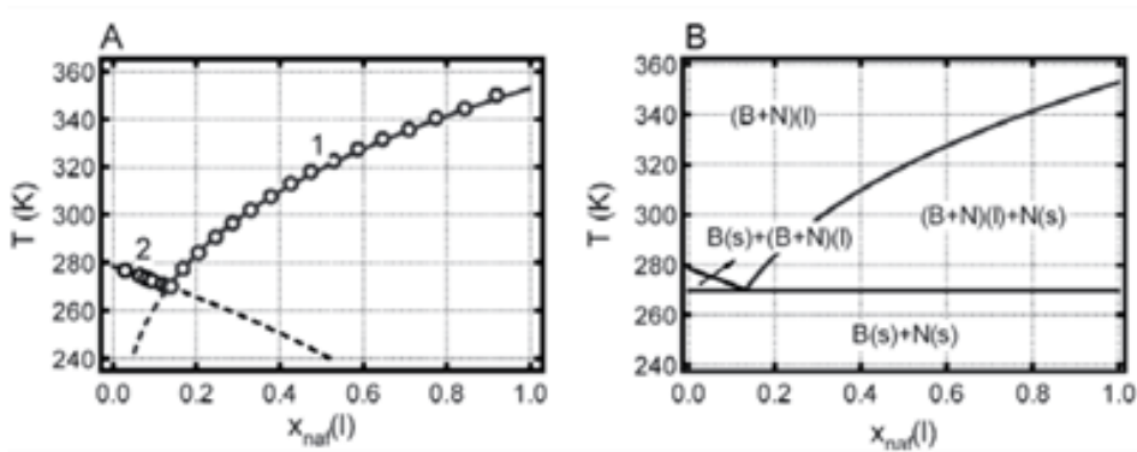
De figuur die je moest bespreken, is weergegeven op de volgende bladzijde (Figuur 1).

2 Bespreking (schriftelijk)

De chemische potentiaal van een opgeloste stof B voldoet aan

$$\mu_{B,\text{sol}} = \mu_{(x),B}^{\circ} + RT \ln x_B$$

Bespreek de empirische basis waarop deze wet steunt (wees volledig!). Bespreek ook gedetailleerd de betekenis van elk van de termen in deze wet.



Figuur 1: De figuur die je mondeling moest toelichten.

3 Toepassing (schriftelijk)

Voor de *cis-trans* isomerisatie van 2-buteen werd bij 740 K de verhouding tussen de reactiesnelheid en de concentratie 2-buteen gemeten voor verschillende waarden van de concentratie 2-buteen. De metingen zijn weergegeven in Tabel 1. Bespreek de data.

Concentratie 2-buteen	een aantal concentraties die gegeven waren
k	Dit had verdacht veel weg van een logaritmisch verband

Tabel 1: De opgemeten data. Er werd een logaritmisch verband gevonden $k = \ln(\dots)$.

NAAM:
RICHTING:

Oefeningexamen Fysische Scheikunde

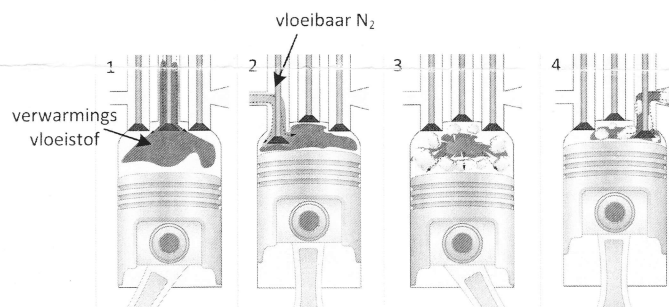
2e bachelor chemische ingenieurstechnieken en materiaalkunde

Prof. Zeger Hens — 9 juni 2015 — 14:00

1. Bijgevoegde figuur toont het werkingsprincipe van een vloeibaar N_2 motor. Hierbij wordt (1) de cilinder gevuld met een verwarmingsvloeistof gevolgd door (2) de injectie van vloeibaar N_2 dat (3) in contact met de warme vloeistof expandeert en zo de motor aandrijft vooraleer (4) met de verwarmingsvloeistof weer uit de cilinder verwijderd te worden. De verwarmingsvloeistof wordt vervolgens opnieuw op zijn begintemperatuur gebracht om een nieuwe cyclus op te starten. Onderstel dat de motor werkt in een omgeving bij standaard druk en 298 K.

- Bij welke eindtemperatuur van het stikstof is in theorie het rendement van de motor optimaal? Beargumenteer je antwoord.
- Hoeveel arbeid kan de motor onder deze omstandigheden leveren per mol N_2 dat verbruikt wordt? Splits dit op in netto arbeid en pV arbeid.
- Ga ervan uit dat een wagen per 100 km gemiddeld 6 MJ arbeid moet leveren wegens optrekken en wrijvingsverliezen. Welke actieradius heeft een auto met een tank van 100 L en voorzien van een N_2 motor die draait met een rendement dat 50% bedraagt van het maximale rendement?

Onderstel dat de motor werkt in een omgeving bij standaard druk en 298 K. Het kookpunt van N_2 bedraagt 77 K, de standaard verdampingsenthalpie bij die temperatuur is 5.6 kJ mol^{-1} en de dichtheid bedraagt 808 kg/m^3 . Ga uit van een temperatuursonafhankelijke warmtecapaciteit C_p van $29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



Figuur 1: Schema van een vloeibaar N_2 motor.

2. Methaan (CH_4 , $T_{fus}^\circ = 91 \text{ K}$) en tetrafluoromethaan (CF_4 , $T_{fus}^\circ = 89 \text{ K}$) zijn als vaste stoffen niet mengbaar. Als vloeistoffen mengen ze slechts gedeeltelijk. De bovenste kritische temperatuur van het mengsel bedraagt 94 K bij een molfractie $x_{CF_4} = 0.43$ en de eutectische temperatuur bedraagt 84 K bij een molfractie $x_{CF_4} = 0.88$. Bij 86 K wijzigt de fase in evenwicht met de CF_4 rijke oplossing van vast CH_4 naar een CH_4 rijke oplossing. Bij die temperatuur hebben de twee oplossingen in evenwicht de respectievelijke samenstellingen $x_{CF_4} = 0.10$ en $x_{CF_4} = 0.80$.

- Schets het CH_4 - CF_4 fasendiagram.
- Maak een afchatting van de smeltenthalpie en smeltentropie van CF_4 .

NAAM:
RICHTING:

3. A en B zijn twee isomeren die een ideaal vloeibaar mengsel vormen. Onderstel dat je het systeem houdt bij een druk van 2 bar.

- Bepaal onder welke omstandigheden van temperatuur het vloeibaar mengsel van isomeren in evenwicht is met zijn damp.
- Bepaal de globale samenstelling van het mengsel aan het begin en het eind van het verdampingsproces.
- Bepaal het volume van het mengsel wanneer tijdens het verdampingsproces de globale molfractie x_A gelijk wordt aan 0.7. Onderstel dat je start met 5 mol A.

Maak gebruik van onderstaande thermodynamische gegevens:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
A(l)	0.00	100.00
A(g)	40.00	190.00
B(l)	10.00	100.00
B(g)	40.00	190.00