

TENTAMEN EXTRACTIEVE METALLURGIE ta 3210

FORMULELIJST

9.00 – 12.00 uur

9 januari 2004

Gasconstante: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1,987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Omrekening: $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K} \approx 273\text{K}$
 $1 \text{ cal} = 4,184\text{J}$; $1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$; $1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$
 $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$
 $1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$

1° Hoofdwet: $dU = dQ + dW$ of $\Delta U = Q + W$

2° Hoofdwet: $dS = \frac{dQ_{rev.}}{T}$; $dS \neq \frac{dQ_{irrev.}}{T}$ en $\Delta S_{\text{totaal}} \geq 0$

Definities:
 $H \equiv U + PV$
 $A \equiv U - TS$
 $G \equiv H - TS$

Combinatie 1° en 2° Hoofdwet: $dU = TdS - PdV \pm \sum_i y_i dx_i$ en $dH = TdS + VdP \pm \sum_i y_i dx_i$
 $dA = -SdT - PdV \pm \sum_i y_i dx_i$ en $dG = -SdT + VdP \pm \sum_i y_i dx_i$

Soortelijke warmte: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ en $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Enthalpie (berekening): $\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}^0 = H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT + \sum \Delta H_{\text{trf}}^0$

Wet van Kirchhoff (kringproces, m stappen): $\sum_{i=1}^m \Delta H_i = 0$

3° Hoofdwet (zuivere, kristallijne stof): $S_0^0 = 0$ ($T = 0\text{K} = -273^\circ\text{C}$)

Entropie (berekening): $S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} \cdot dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{trf}}^0}{T_{\text{trf}}}$

Chemische reacties: $\Delta X_R^0(T) = \sum X_T^0(\text{produkten}) - \sum X_T^0(\text{reagenten})$
 waarbij $X = H, S, G$ of C_P

Relatie G (μ) \leftrightarrow activiteit:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i \quad \text{en} \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (f_i = \text{fugaciteit})$$

Van 't Hoff isotherm:

$$(\Delta G)_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)$$

Evenwicht:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{evenwicht}} = -RT \ln K_{th}$$

Niet-evenwicht:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K_{th}} \quad \text{waarbij } Q = \text{quotiënt van de activiteiten}$$

buiten de evenwichtssituatie

Vergelijking van Van 't Hoff:

$$\left(\frac{\partial(\ln K_{th})}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{R \cdot T^2}$$

Vergelijking van Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trf}^0}{T \cdot (V_2 - V_1)}$$

Vergelijking van Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L_v}{R \cdot T^2} = \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T^2}$$

(uitsluitend l \leftrightarrow g en s \leftrightarrow g overgangen)

Molfractie:

$$N_i = \frac{n_i}{n_{\text{totaal}}}; \quad \text{voor zuivere stof is } N_i = 1$$

Mengsels:

voor G, H, S en V geldt:

$$dX = \sum_i \bar{X}_i \cdot dn_i \quad \text{en} \quad X = \sum_i \bar{X}_i \cdot n_i$$

$$\Delta \bar{X}_i = \bar{X}_i - X_i^0$$

$$X_M = \sum_i N_i \cdot \bar{X}_i \quad \text{en} \quad \Delta X_M = \sum_i N_i \cdot \Delta \bar{X}_i$$

Gibbs-Duhem:

$$\sum_i N_i \cdot d\bar{X}_i = 0 \quad \text{en} \quad \sum_i N_i \cdot d\Delta \bar{X}_i = 0 \quad (P, T \text{ constant})$$

Hefboomregel: (voor binair systeem)

$$\frac{d\bar{X}_1}{d\bar{X}_2} = -\frac{N_2}{N_1} \quad \left(= -\frac{N_2}{1 - N_2} \right)$$

Partiële- uit integrale grootheden: $\overline{X}_i = X_M + (1 - N_i) \cdot \frac{dX_M}{dN_i}$ (i = 1 of 2)

(voor binair systeem)

Integratie Gibbs-Duhem: $\ln a_2 = - \int_1^x \frac{N_1}{N_2} \cdot d(\ln a_1)$ (voor binair systeem)

Wet van Raoult: $p_i = N_i \cdot p_i^0$ en $a_i = N_i$ (ideale mengsels)
 $a_i(R) = \gamma_i \cdot N_i$ (niet-ideale mengsels)

Wet van Henry: $p_i = k_i \cdot N_i$ (als $N_i \rightarrow 0$) en: $a_i = N_i$ of $a_i = [\text{gew}\%i]$
 (∞ verdunde oplossing)

Afwijking van de Wet van Henry: $a_i(H) = f_i \cdot N_i$ of: $a_i(H, \%) = f_i \cdot [\text{gew}\%i]$

Omrekening $a_i(R) \leftrightarrow a_i(H)$:

(binair systeem met componenten A en B)

$$a_B(R) = \frac{\gamma_B}{f_B} \cdot a_B(H)$$

$$a_B(H) = f_B \cdot \frac{[\text{gew}\%B]}{100} \cdot \frac{M_A}{M_B} = a_B(H, \%) \cdot \frac{M_A}{100 \cdot M_B}$$

$$a_B(R) = \gamma_B \cdot \frac{[\text{gew}\%B]}{100} \cdot \frac{M_A}{M_B} = a_B(H, \%) \cdot \frac{\gamma_B}{f_B} \cdot \frac{M_A}{100 \cdot M_B}$$

Interacties multicomponente oplossingen:

$$\log f_1^2 = e_1^2 \cdot [\text{wt.}\% 2]$$

$$a_1(H, \%) = f_1^1 \cdot f_1^2 \cdot f_1^3 \cdot f_1^4 \cdot [\text{wt.}\% 1]$$

$$\log a_1(H, \%) = \log f_1^1 + e_1^2 \cdot [\text{wt.}\% 2] + e_1^3 \cdot [\text{wt.}\% 3] + e_1^4 \cdot [\text{wt.}\% 4] + \log [\text{wt.}\% 1]$$

waarin:

f_1^1 = activiteitscoëfficiënt van opgeloste stof 1 ten gevolge van het oplosmiddel

e_1^2 = **Henryaanse interactiecoëfficiënt** van opgeloste stof 2 op stof 1

$$\log \gamma_1^2 = \varepsilon_1^2 \cdot N_2$$

$$a_1(R) = \gamma_1^1 \cdot \gamma_1^2 \cdot \gamma_1^3 \cdot \gamma_1^4 \cdot N_1$$

$$\log a_1(R) = \log \gamma_1^1 + \varepsilon_1^2 \cdot N_2 + \varepsilon_1^3 \cdot N_3 + \varepsilon_1^4 \cdot N_4 + \log N_1$$

waarin:

γ_1^1 = de Raoultiaanse activiteitscoëfficiënt ten gevolge van het oplosmiddel

γ_1^2 = de activiteitscoëfficiënt van opgeloste stof 1 als gevolg van interactie met opgeloste stof 2

ε_1^2 = de **Raoultiaanse interactiecoëfficiënt** van opgeloste stof 2 op stof 1

Fasenregel van Gibbs: $F = N - \pi + 2$

$$N = c - r - z \quad (\text{Zemansky})$$