

# Irreversibele Processen

# Entropieveranderingen

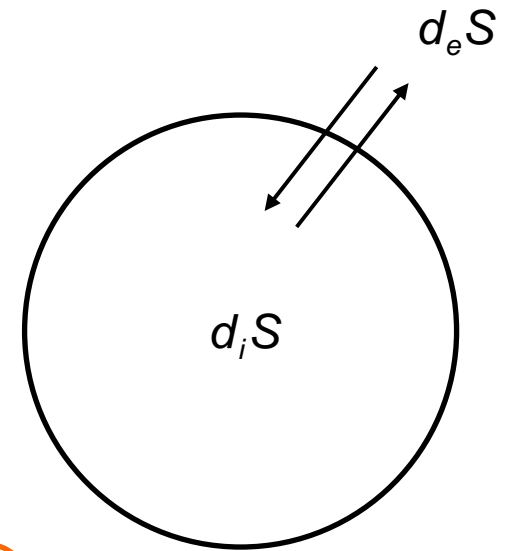
bij processen  $dS = d_e S + d_i S$

Uitwendig:

- geïsoleerd systeem  $d_e S = 0$

- gesloten systeem  $d_e S = \frac{Q}{T} = \frac{dH}{T}$

- open systeem  $d_e S = \frac{Q}{T} = \frac{dH}{T} + (d_e S)_{\text{matter}}$

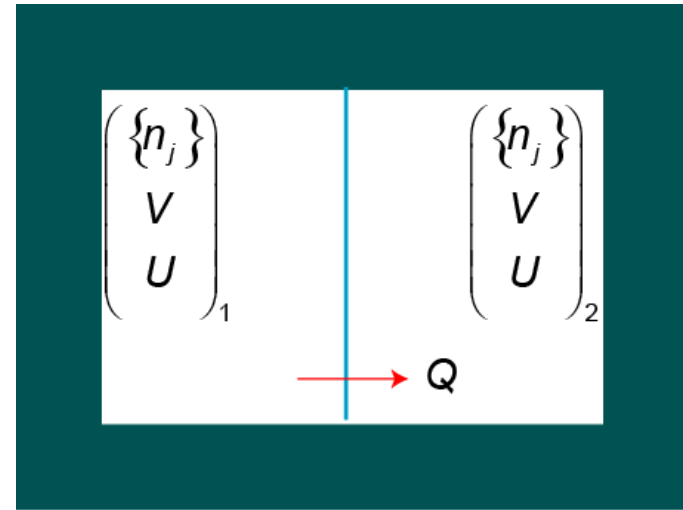


}  $d_i S \geq 0$

# Entropieveranderingen

Temperatuurvereffening

$$\begin{aligned}\text{Inwendig } d_i S &= d_e S_1 + d_e S_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 \\ &= -\frac{1}{T_1} Q + \frac{1}{T_2} Q \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} Q\end{aligned}$$



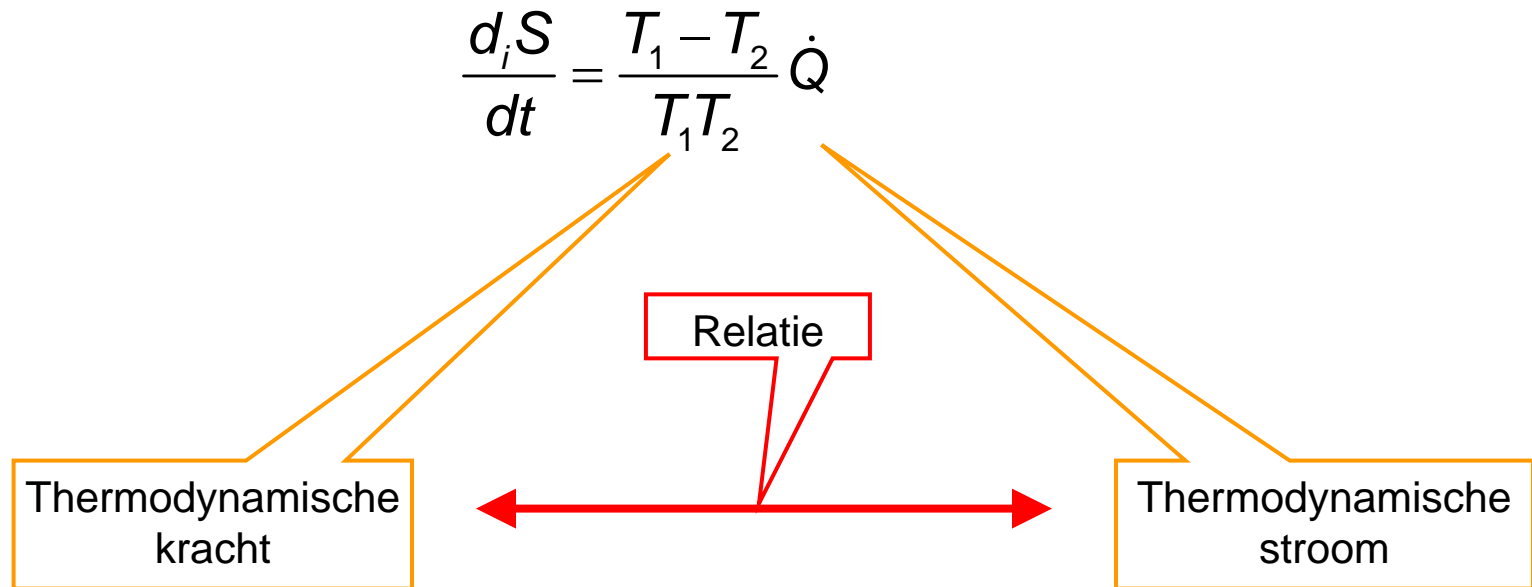
$$\text{Entropieproductie } \frac{d_i S}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \dot{Q} = \gamma \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \geq 0$$

Wet van Fourier

# Entropieveranderingen

Twee belangrijke waarnemingen:

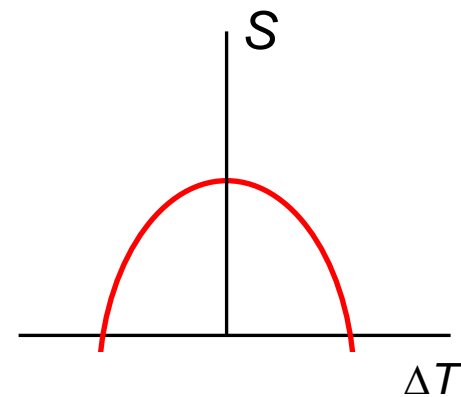
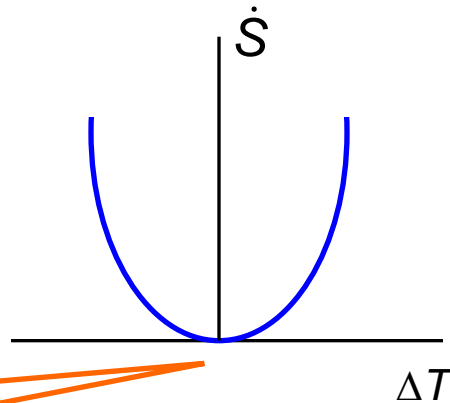
1. Entropieproductie is product van twee factoren



# Entropieveranderingen

Twee belangrijke waarnemingen:

2. Entropieproductie is niet-negatief  $\frac{d_i S}{dt} = \gamma \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \geq 0$



Alleen 0 bij  
evenwicht

# Entropieveranderingen

(Irreversibele) expansie

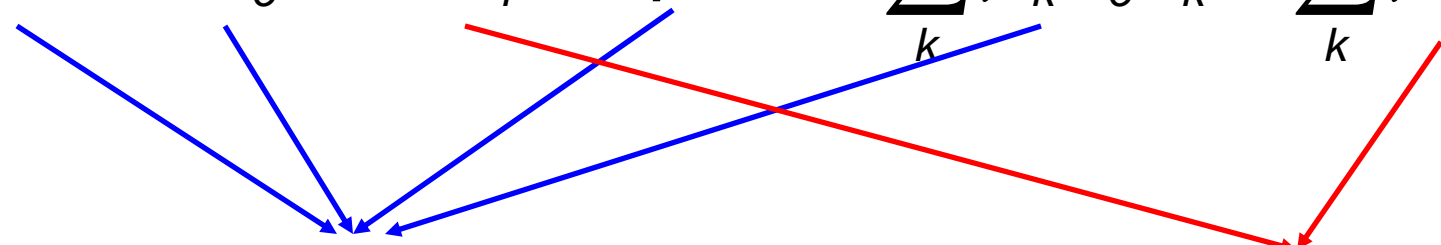
entropieverandering  $dS = d_e S + d_i S = \frac{p_i - p_e}{T} dV$

Reversibel  
bij gelijke  
drukken

entropieproductie  $\frac{d_i S}{dt} = \gamma \frac{(p_i - p_e)^2}{T} \geq 0$

# Chemische reacties

Gibb's vergelijking

$$dU = Td_e S + Td_i S - pdV + \sum_k \mu_k d_e n_k + \sum_k \mu_k d_i n_k$$


Uitwisseling met omgeving

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{\sum_k \mu_k d_e n_k}{T}$$

Chemische reacties

$$d_i S = -\frac{\sum_k \mu_k d_i n_k}{T} \geq 0$$

# Chemische reacties

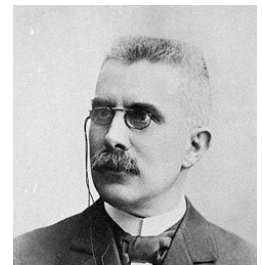
Entropieverandering  $d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dn_k = \frac{A}{T} d\xi \geq 0$

Affiniteit van een reactie  $A = -\sum_k \nu_k \mu_k$

*Principe van Le Chatelier:  
een systeem dat uit evenwicht verstoord wordt  
reageert zodanig dat het evenwicht hersteld wordt.*



Théophile de Donder  
(1872 – 1957)

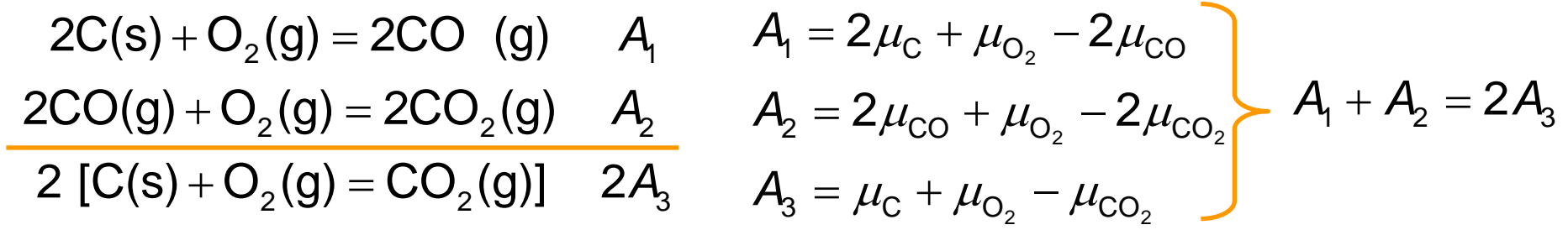


Henri Louis Le Chatelier  
(1850 – 1936)



# Chemische reacties

Affiniteit is "additief"



# Chemische reacties

Reactiesnelheid  $r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = R_f - R_b$



- Voorwaartse reactiesnelheid  $R_f = k_f a_A^\alpha a_B^\beta$
- Terugwaartse reactiesnelheid  $R_b = k_b a_C^\gamma$

# Chemische reacties

Twee evenwichtscondities:

1. geen affiniteit  $A = -\sum_k \nu_k \mu_k = 0$

- chemische potentialen  $\mu_k = \mu_k^\ominus + RT \ln a_k$

- geeft evenwichtsconstante  $K = \frac{a_C^\gamma}{a_A^\alpha a_B^\beta}$

in termen van affiniteit  $K = \exp\left(-\frac{\alpha\mu_A^\ominus + \beta\mu_B^\ominus - \gamma\mu_C^\ominus}{RT}\right)$

# Chemische reacties

Twee evenwichtscondities:

2. geen reactieverloop  $r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = 0$

- leidt tot “detailed balance”  $R_f = R_B$

en tot  $\frac{k_f}{k_b} = \frac{a_C^\gamma}{a_A^\alpha a_B^\beta} = K$

# Chemische reacties

Dus ook voor chemische reacties is entropieproductie

1. product van twee factoren  $\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} A r$

– met affiniteit  $A = - \sum_k \nu_k \left( \mu_k^\ominus + RT \ln a_k \right) = RT \ln \frac{R_f}{R_b}$

– en reactiesnelheid  $r = R_f - R_r$

2. en niet-negatief  $\sigma = R(R_f - R_b) \ln \frac{R_f}{R_b} \geq 0$

Tweede  
Hoofdwet

# Chemische reacties

## Relatie

- tussen “thermodynamische stroom”  $r = R_f - R_b$
- en “thermodynamische kracht”  $A = RT \ln \frac{R_f}{R_b}$
- is bij benadering lineair  $r = R_f \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right] \approx R_{f,eq} \frac{A}{RT}$

# Rendement

## Energiehuishouding

- in  $\Delta t$  volgens 1<sup>e</sup> Hoofdwet

$$W = \Delta U - Q + p_0 \Delta V$$

naar materialen

op materialen

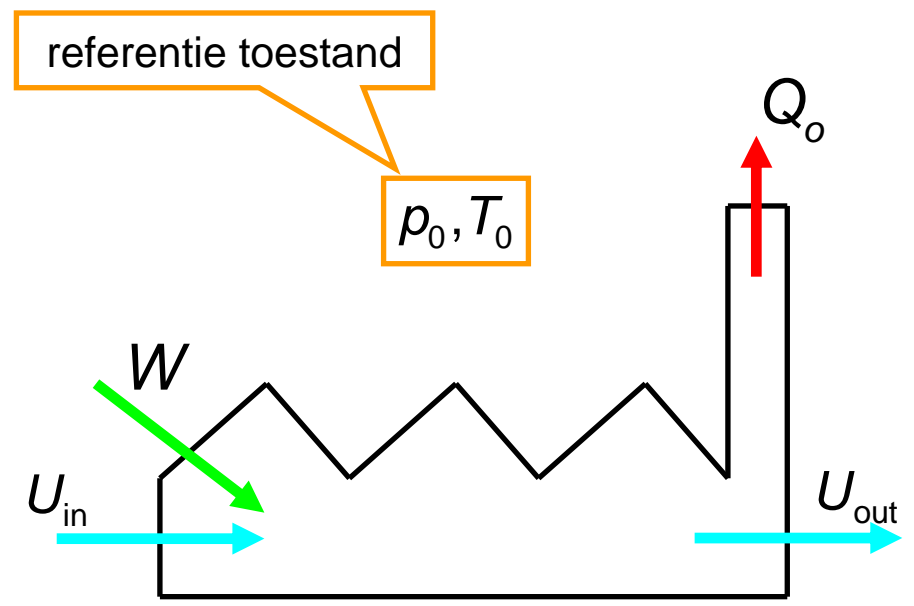
- entropie-uitwisseling, 2<sup>e</sup> Hoofdwet

$$\Delta S + \Delta S_o = \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \Delta t \geq 0$$

Clausius:  $Q_o / T_o$

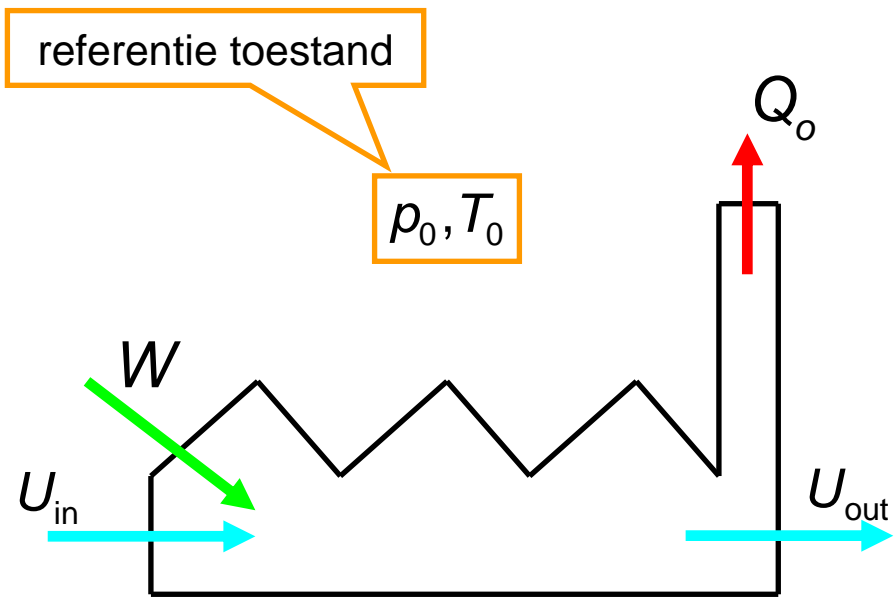
- als  $Q = -Q_o$  dan

$$W = \Delta U - T_o \Delta S + p_0 \Delta V + T_o \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \Delta t$$



# Rendement

Minimum behoefte aan arbeid



Denbigh (1956): “The *minimum required work* is the *least amount of energy* that must be supplied when, at the conclusion of the process, the only systems which have undergone any change are *the process materials* and *the environment*.”

Volgens de Tweede Hoofdwet

$$W = W_{\min} + T_0 \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \Delta t$$

Gibbs energieverandering van het materiaal

≥ 0

NB een analoge redenering is mogelijk voor de maximale arbeid geleverd door een proces.



# Rendement

Gouy-Stodola theorema

“Lost work”

$$W_{\text{lost}} = T_0 \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \Delta t$$

“Tweede Hoofdwet”-rendement  $\eta_{II} = \frac{W_{\text{min}}}{W} = 1 - \frac{1}{W} T_0 \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \Delta t$

en vergelijkbare uitdrukkingen voor arbeid leverende processen.

# Maximaal rendement

Uit vorig college

- exotherm proces  $Q < 0 \Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|W| + |Q|} \leq \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|}$
- endotherm proces  $Q > 0 \Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|W|_{\max}} \leq 1$

Stellingen van Carnot

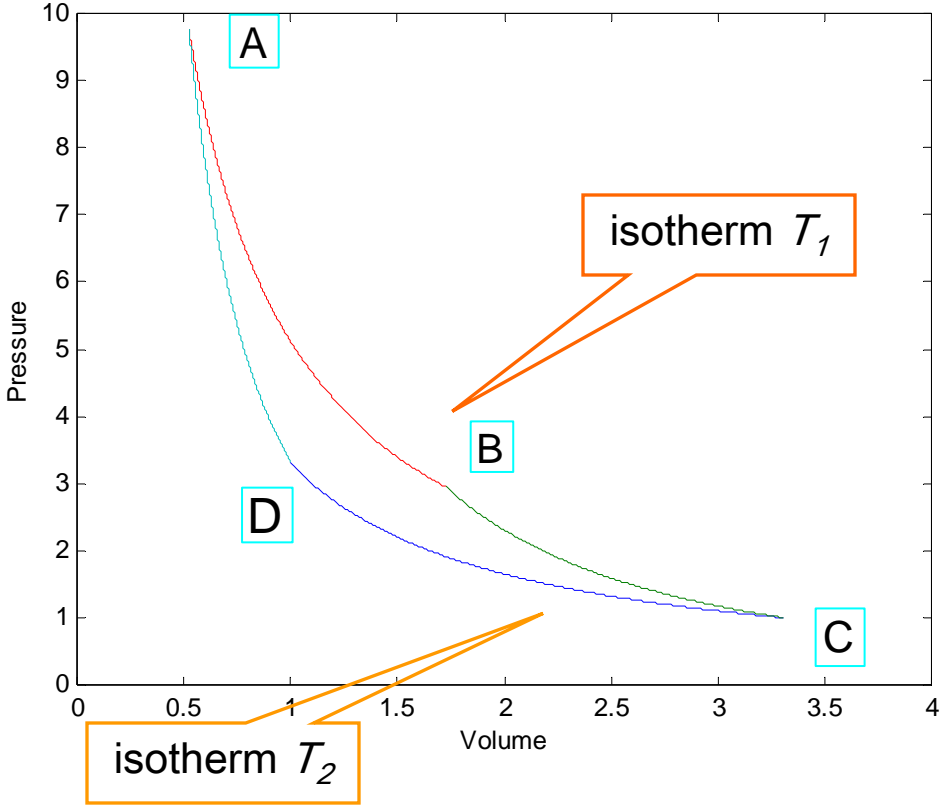
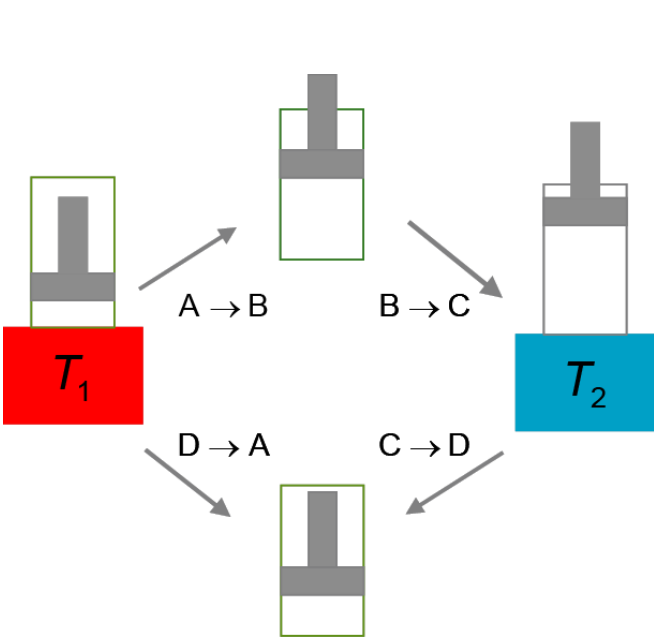
1. Er is geen efficiënter proces dan een reversibel proces
2. Voor een “warmtemachine” is  $\eta_{\max} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$



Sadi Carnot  
(1796 – 1832)

# Maximaal rendement

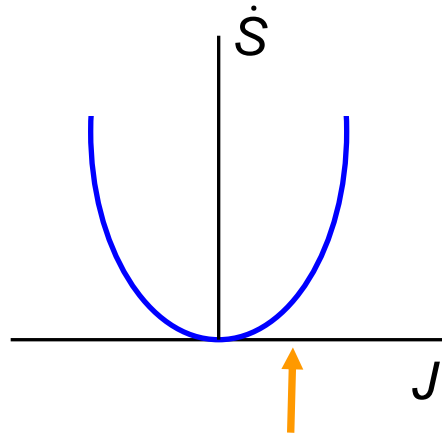
## Carnot cyclus



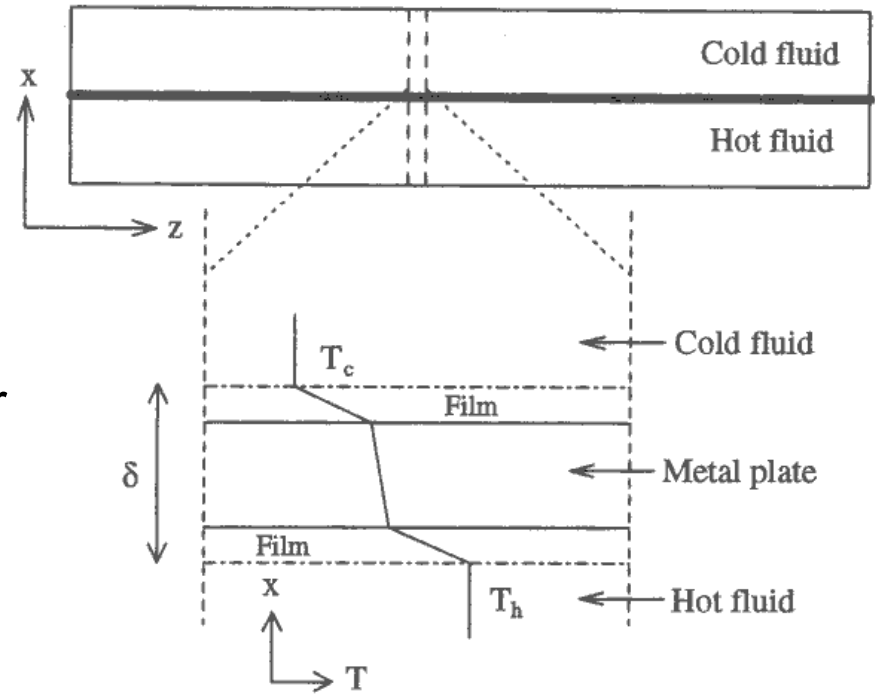
# Minimale entropieproductie



Ilya Prigogine  
(1917 – 2003)



Prigogine: “In the linear regime, the total entropy production in a system subject to flow of energy and matter reaches a minimum value at the nonequilibrium stationary state.

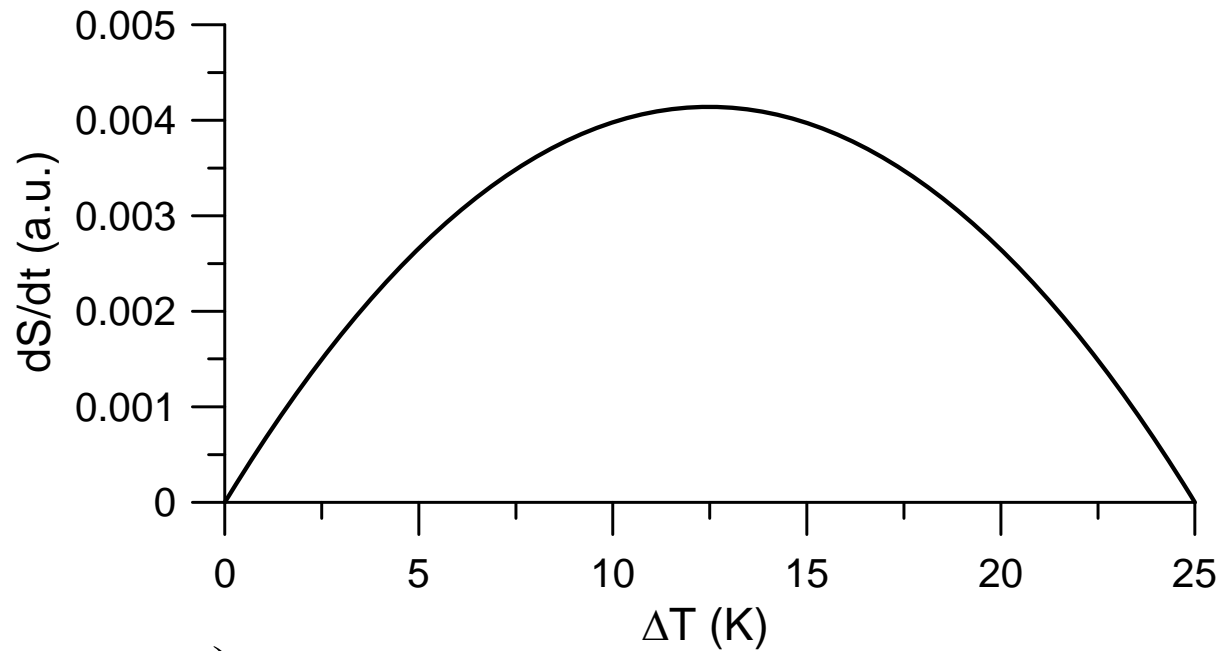
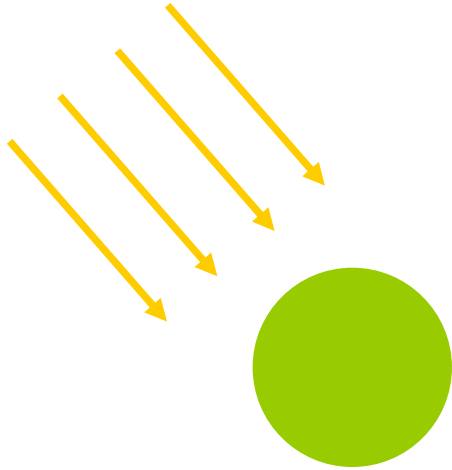


# Maximum entropieproductie hypothese



Ed Jaynes  
(1922 – 1998)

Temperatuurvereffening ver buiten evenwicht.



$$\frac{d_i S}{dt} = \dot{Q} \left( -\frac{1}{T_t^* - \Delta T} + \frac{1}{T_p^* + \Delta T} \right)$$