Beschikbare Arbeid

Samenvatting Thermometrie

- 0de hoofdwet: Thermisch evenwicht: thermometer
- Niet-ideale gassen $p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \cdots\right)$
- te gebruiken als thermometer $T = \lim_{V_m \to \infty} \frac{pV_m}{R}$

Samenvatting Spontane Processen (1)

2de hoofdwet: processen met

- $\Delta G < 0$: kunnen spontaan verlopen
- $\Delta G = 0$: zijn in (thermodynamisch) evenwicht
- $\Delta G > 0$: kunnen niet verlopen

Samenvatting Spontane Processen (2)

Berekening ΔG

- Additiviteitsregel $\Delta G = \sum_{j=1}^{n} \beta_j \Delta_f G^{\ominus}{}_{\mathrm{B_j}} - \sum_{j=1}^{n} \alpha_j \Delta_f G^{\ominus}{}_{\mathrm{A_j}}$
- Temperatuurafwijkingen $\Delta_{\mathrm{f}} G(T, p^{\ominus}) \approx \Delta_{\mathrm{f}} G^{\ominus}(T^{\ominus}, p^{\ominus}) - (T - T^{\ominus}) S^{\ominus}$
- Drukafwijkingen $\Delta_{\mathrm{f}} G(p, T^{\ominus}) \approx \Delta_{\mathrm{f}} G^{\ominus}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) + (p - p^{\ominus}) V_m$
  - voor gassen $\Delta_{\mathrm{f}} G_{\mathrm{gas}}(p, T^{\ominus}) \approx \Delta_{\mathrm{f}} G^{\ominus}{}_{\mathrm{gas}}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) + RT^{\ominus} \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$
- Mengsels $\Delta_f G_{\mathrm{B} \subset \mathrm{A}} \approx (1 - x) \Delta_{\mathrm{f}} G_A + x \Delta_{\mathrm{f}} G_B + RT \{(1 - x) \ln(1 - x) + x \ln x\}$

Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

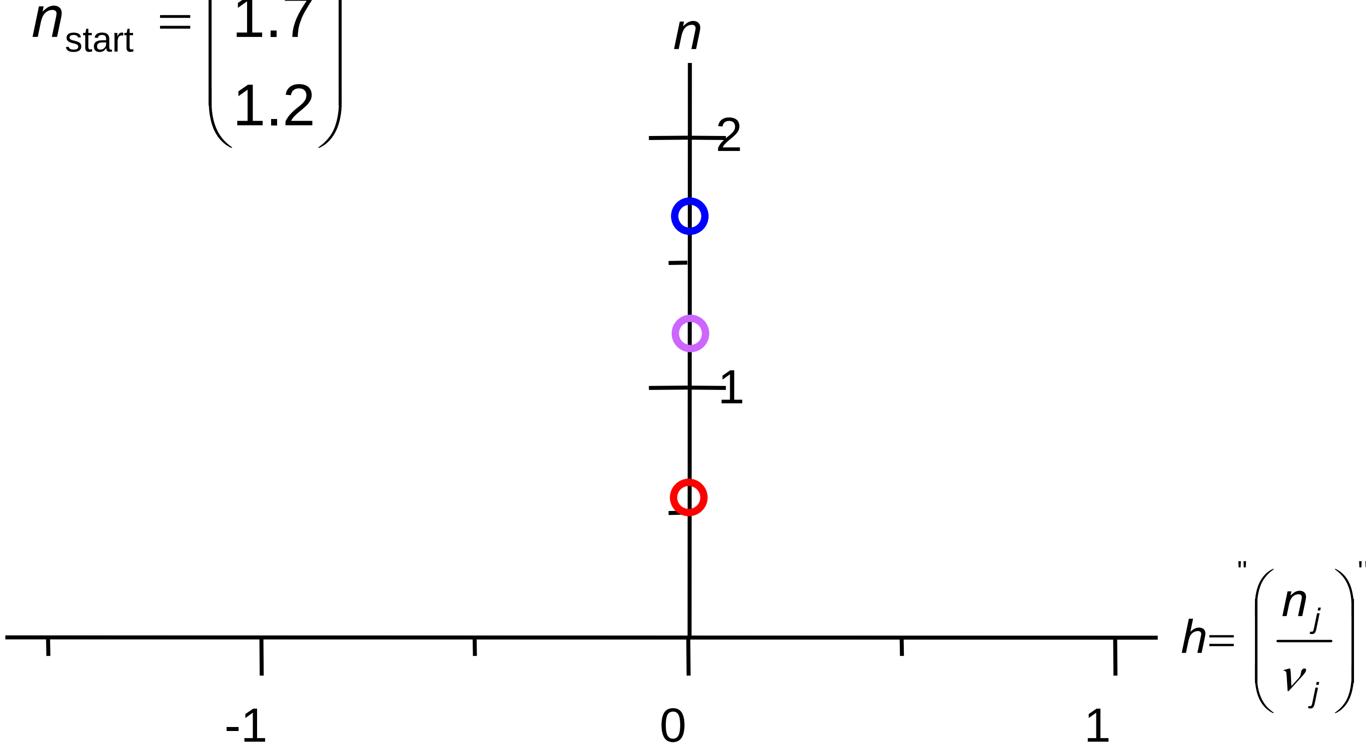
Stoichiometrische coefficienten $$\begin{pmatrix} \nu_{NO} \\ \nu_{NO_2} \\ \nu_{N_2O_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Begintoestand $$\begin{pmatrix} n_{NO} \\ n_{NO_2} \\ n_{N_2O_3} \end{pmatrix}_{\text{start}} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 1.7 \\ 1.2 \end{pmatrix}$$

Reactievoortgang

Voorbeeld NO + NO_2 ⇔ N_2O_3

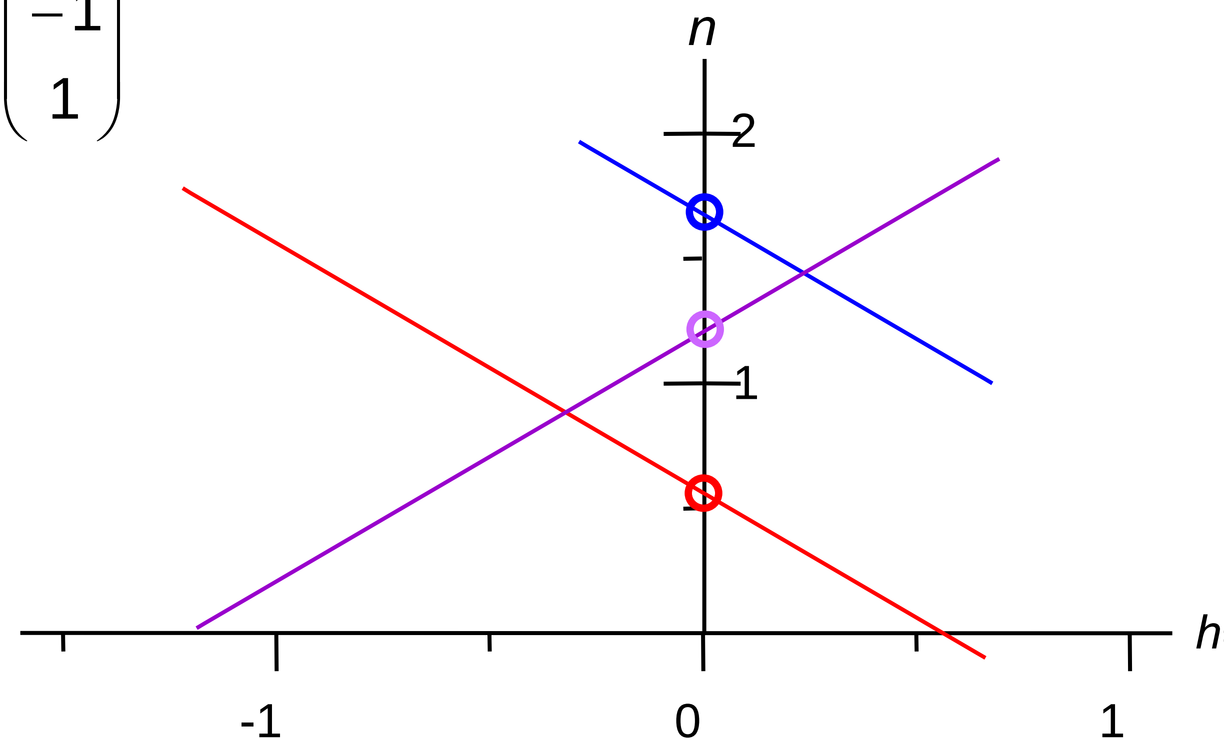
Begintoestand $n_{\text{start}} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 1.7 \\ 1.2 \end{pmatrix}$



Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

Hellingen $\nu = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$



$$h = \left(\frac{n_j}{\nu_j} \right)$$

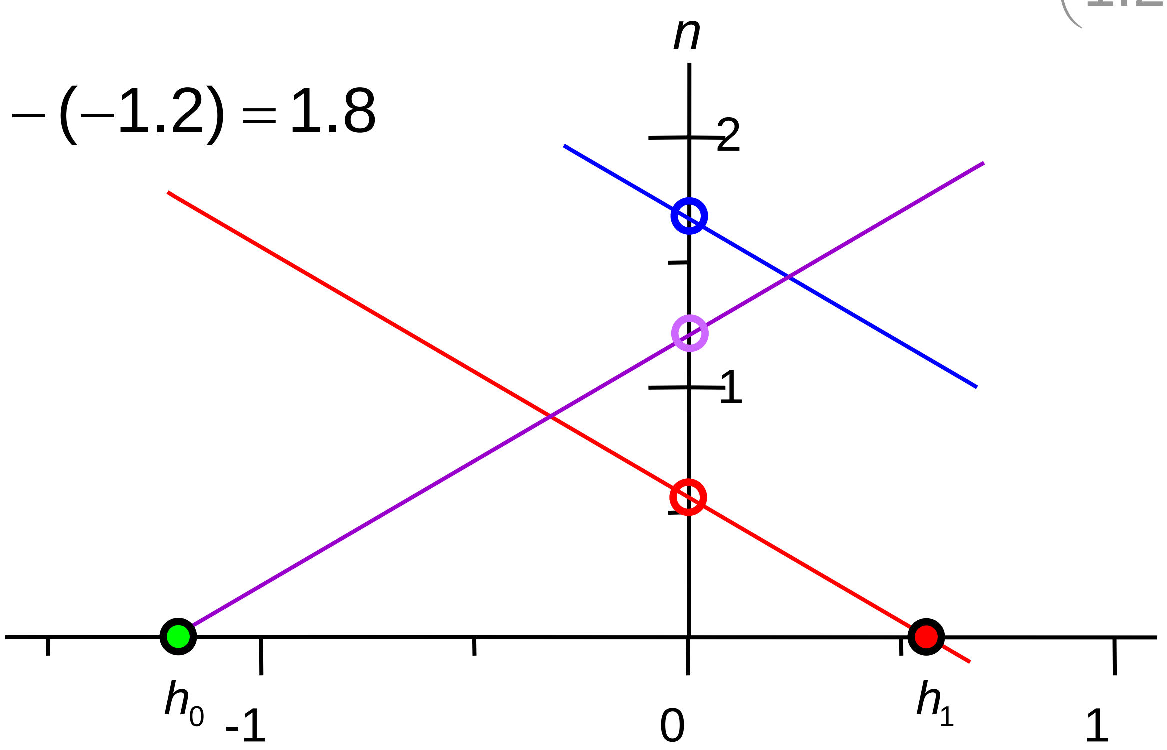
Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

$$n_{\text{start}} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 1.7 \\ 1.2 \end{pmatrix}$$

Asafsnijdingen

$$h_1 - h_0 = 0.6 - (-1.2) = 1.8$$



$$h = \text{"}\left(\frac{n_j}{\nu_j}\right)\text{"}$$

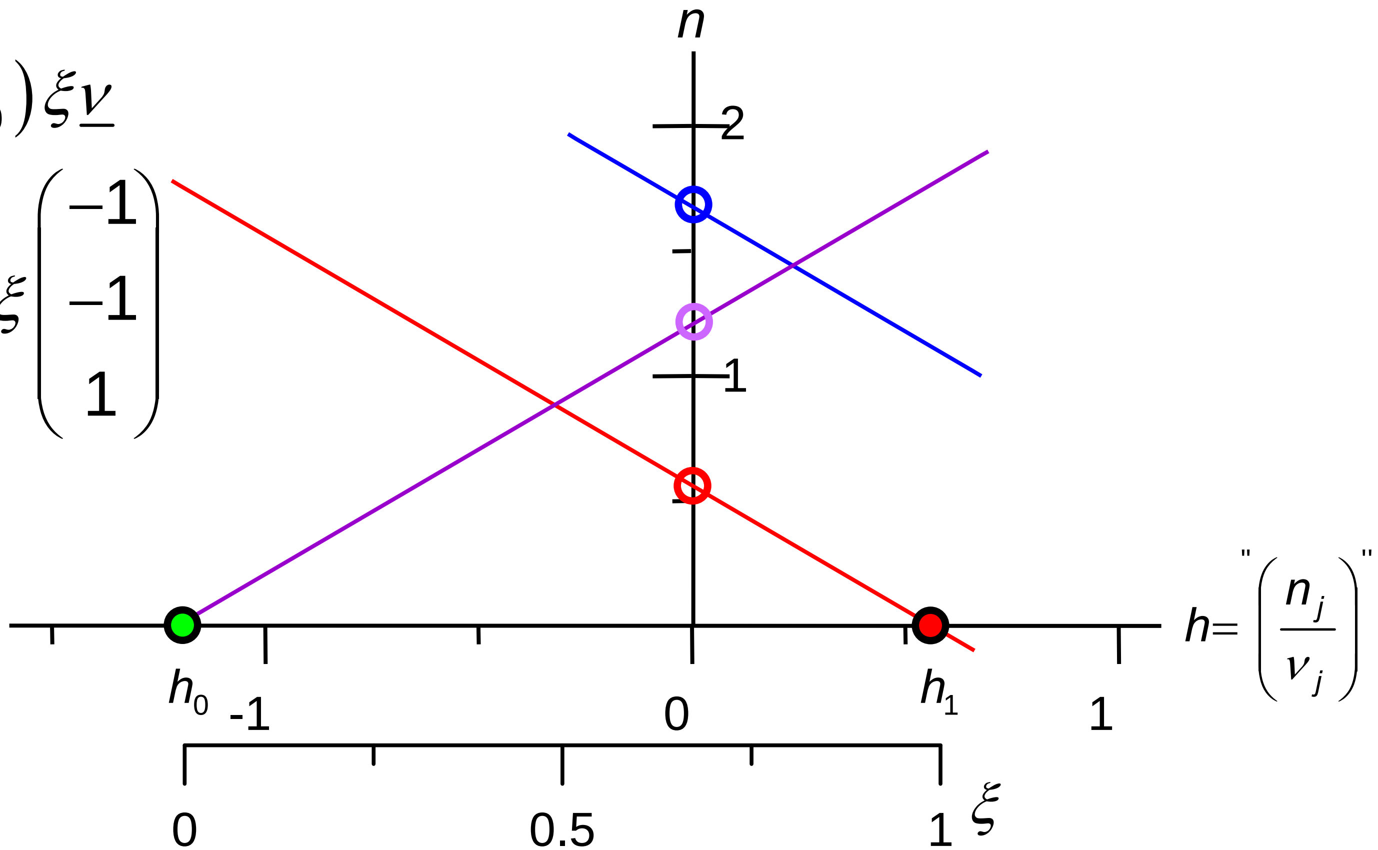
Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

Mol-aantallen

$$\underline{n} = \underline{n}_0 + \left(h_1 - h_0\right)\xi\underline{\nu}$$

$$= \begin{pmatrix} 2.9 \\ 1.8 \\ 0 \end{pmatrix} + 1.8\xi \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$



Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

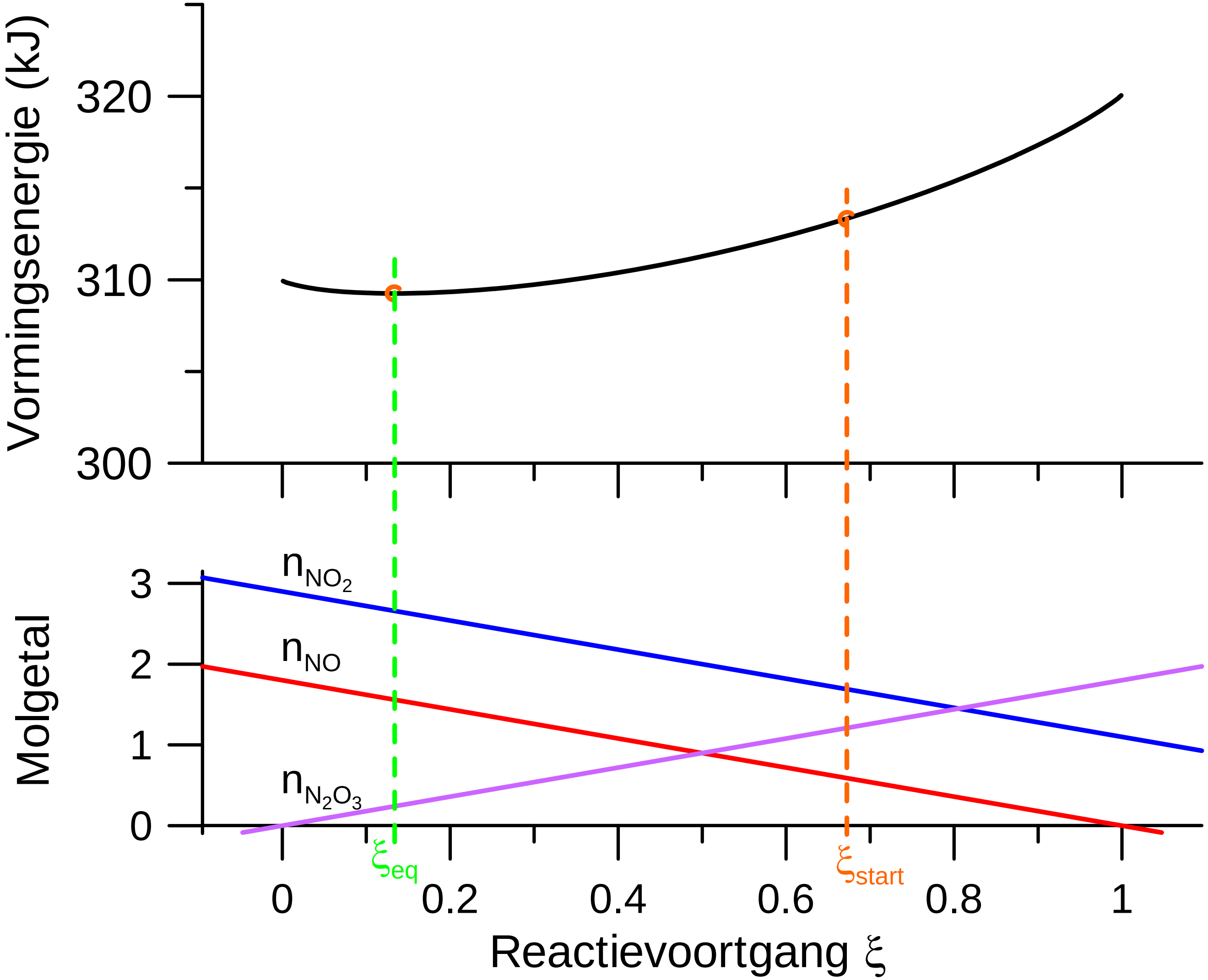
Gibbs energie

$$\Delta_r G\left(T, p^{\ominus}\right) = \underline{n} \cdot \left\{ \Delta_f \underline{G}^{\ominus}\left(T^{\ominus}, p^{\ominus}\right) - (T - T^{\ominus})\underline{S}^{\ominus} - RT \ln\left(\frac{\underline{n}}{\sum_j n_j} \right) \right\}$$

Reactievoortgang

Voorbeeld $NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3$

Gibbs energie



Gibbs energie = Beschikbare Arbeid

(Maximaal) beschikbare arbeid:

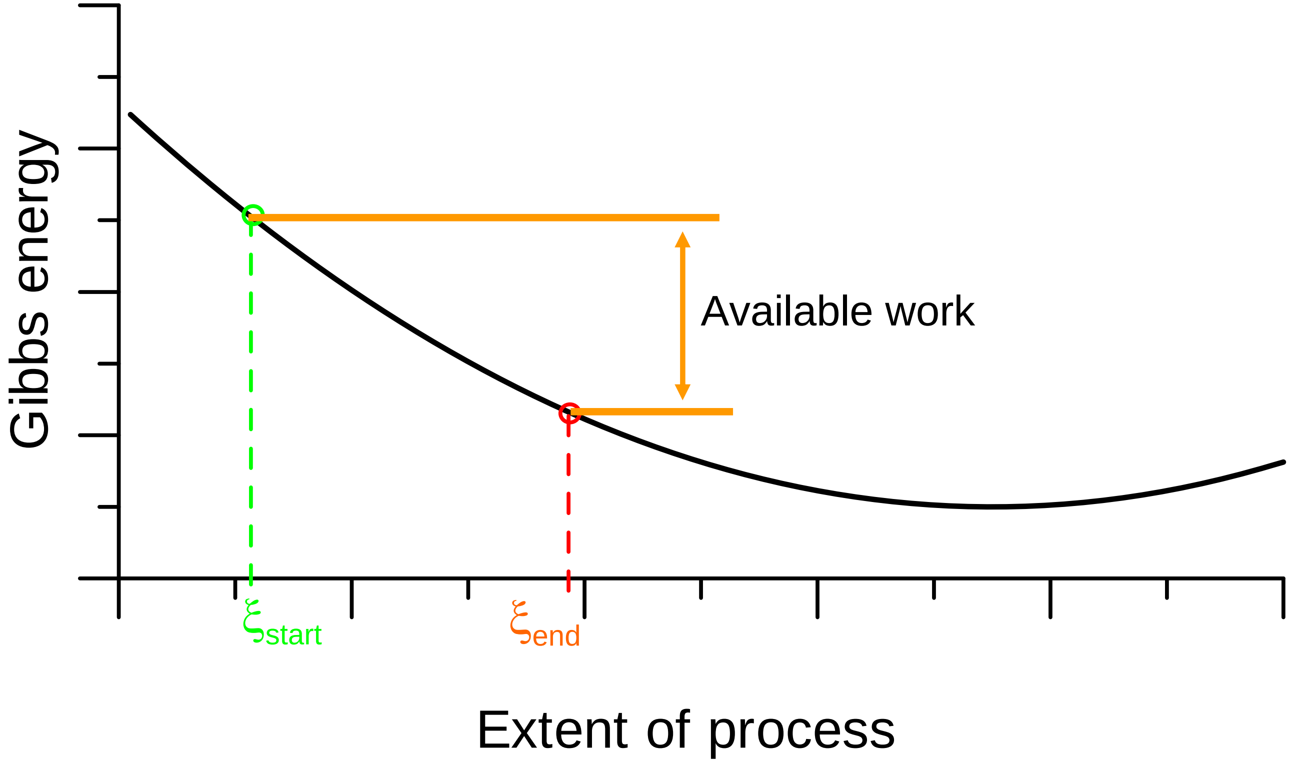
Mechanisch

Elektrisch

Straling

....

Maar NIET warmte



Beschikbare Arbeid: brandstofcel

Massabalans

Membraan

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$$

Constante druk

Extern

Afvoer

Beschikbare Arbeid: brandstofcel

Thermodynamica

Name	$\Delta_f G^{\ominus}$ (J/mol)	$S^{\ominus}$ (J/(Kmol))
H_2		130.7
O_2		205.2
H_2O	-228,572	188.8

Bij 85 °C en standaarddruk

$$\Delta_r G\left(358.15\,\text{K}, p^{\ominus}\right) = \left\{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -228{,}572 \end{pmatrix} - 60\begin{pmatrix} 130.7 \\ 205.2 \\ 188.8 \end{pmatrix}\right\} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \end{pmatrix} \text{J/mol}$$

$$= \boxed{-226\,\text{kJ/mol}}$$

Beschikbare arbeid

Beschikbare Arbeid: brandstofcel

Stationaire reactievoortgang

$$\begin{array}{ccccccccc} H_2 & \rightarrow & 2H^+ & + & 2e^- & & \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \\ \frac{1}{2}O_2 & + & 2H^+ & + & 2e^- & \rightarrow & H_2O \end{array}$$

Tijdsinterval Δt: omzetting $\Delta\xi$

- $\Delta\xi$ mol H_2 + 0.5 $\Delta\xi$ mol O_2 $\rightarrow$ $\Delta\xi$ mol H_2O
- lading $\Delta Q = 2F\Delta\xi$ door extern circuit

Faraday = lading 1 mol electronen
1 F = 96,485 C

Beschikbare Arbeid: brandstofcel

Stationaire reactievoortgang

Omzetting per tijdseenheid, "reactiesnelheid" $\frac{d\xi}{dt} = \text{constant}$

Elektrische stroom $I = \frac{dQ}{dt} = \nu_e F \frac{d\xi}{dt} = \text{constant}$

Beschikbare Arbeid: brandstofcel

Stationaire reactievoortgang

Elektrische spanning

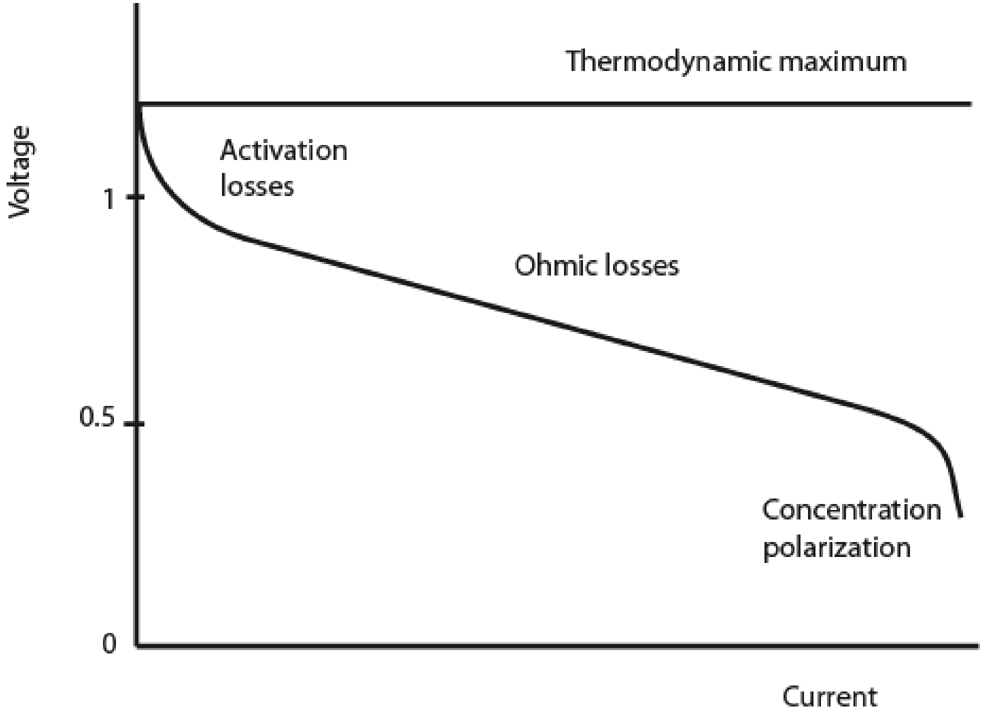
Geleverd elektrisch vermogen $P_{\text{el}} = E\,I = \nu_e E\,F\,\dfrac{d\xi}{dt} = \text{constant}$

Geproduceerd chemisch vermogen $P_{\text{chem}} = \dfrac{d\Delta G}{dt} = \dfrac{d\xi}{dt}\Delta_r G$

2de hoofdwet $P_{el} \le P_{\text{chem}} \Rightarrow \boxed{E \le \dfrac{|\Delta_r G|}{\nu_e F}} = \dfrac{226\cdot 10^3}{2\times 96485}\ \text{V} = 1.17\ \text{V}$

Beschikbare Arbeid: brandstofcel

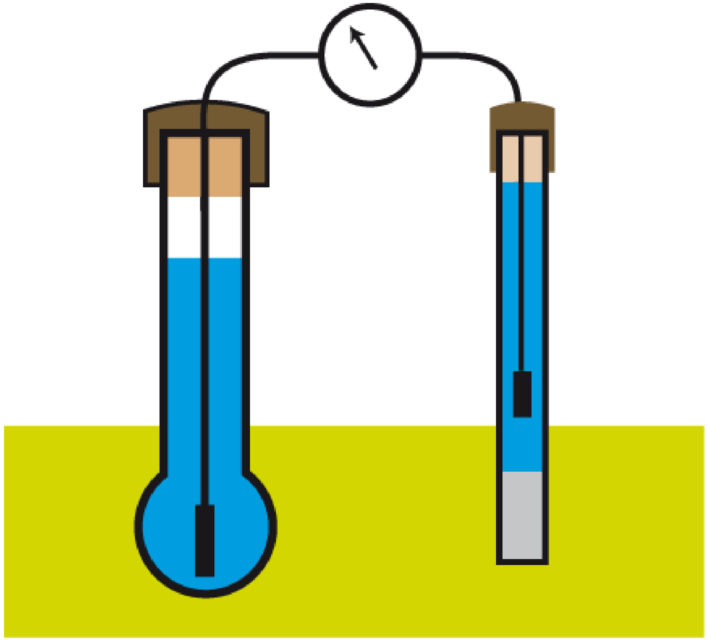
Standaard brandstofcel



Gibbs energie: elektrochemische cel

Elektrische spanning $\Rightarrow$ maat voor chemische energie

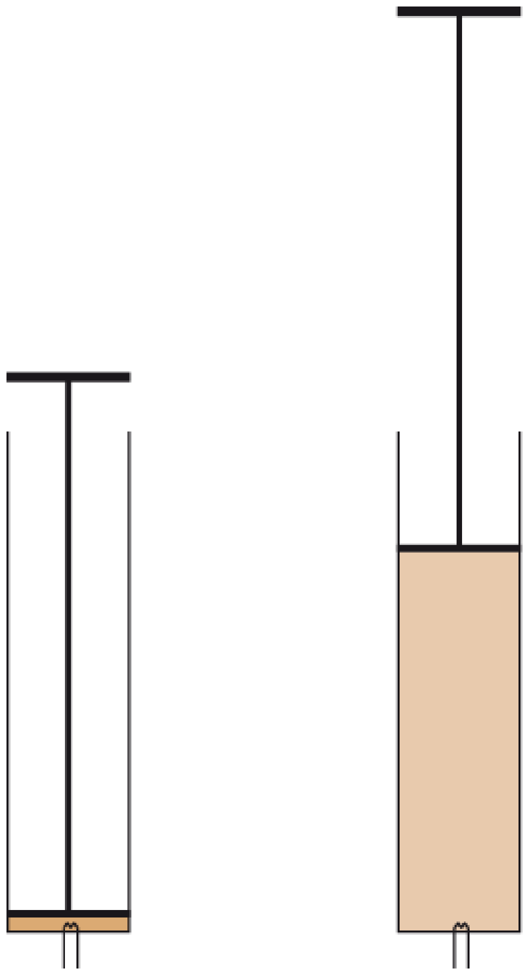
$$\Delta_r G = \lim_{I \to 0} \nu_e F E$$



Beschikbare Arbeid: buskruit

(Gedachten) experiment

- Fietspomp met bodempje buskruit
- Ontsteek buskruit
- Wacht tot afgekoeld
- Meet volumevergroting



Beschikbare Arbeid: buskruit

Reactie

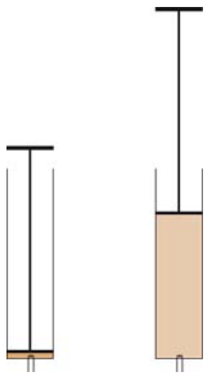
$10\ KNO_3(s) + 8C(s) + 3S(s) \rightarrow 2K_2CO_3(s) + 3K_2SO_4(s) + 6CO_2(g) + 5N_2(g)$
(neem als basis 0.1 mol)

Bereken volumeverandering:

Na detonatie is er 1.1 mol gas bij STP geproduceerd

Volumeverandering $\Delta V \approx \frac{nRT}{p} = \frac{1.1 \times 8.3 \times 298}{10^5} \approx 27\,\mathrm{L}$

Geleverde arbeid $p\Delta V \approx 10^5 \times 27 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{J} = 2.7\,\mathrm{kJ}$



Beschikbare Arbeid: buskruit

Reactie

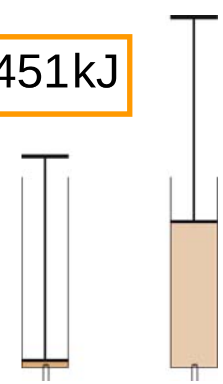
$10\,KNO_3(s) + 8C(s) + 3S(s) \rightarrow 2K_2CO_3(s) + 3K_2SO_4(s) + 6CO_2(g) + 5N_2(g)$

(neem als basis 0.1 mol)

$$1.0\Delta_f G^\theta{}_{KNO_3} = -395\,\text{kJ}$$
$$0.8\Delta_f G^\theta{}_{C} = 0\,\text{kJ}$$
$$0.3\Delta_f G^\theta{}_{S} = 0\,\text{kJ}$$

$$0.2\Delta_f G^\theta{}_{K_2CO_3} = -213\,\text{kJ}$$
$$0.5\Delta_f G^\theta{}_{N_2} = 0\,\text{kJ}$$
$$0.3\Delta_f G^\theta{}_{K_2SO_4} = -396\,\text{kJ}$$
$$0.6\Delta_f G^\theta{}_{CO_2} = -237\,\text{kJ}$$

$$\Delta_r G = -451\,\text{kJ}$$



Beschikbare Arbeid: buskruit

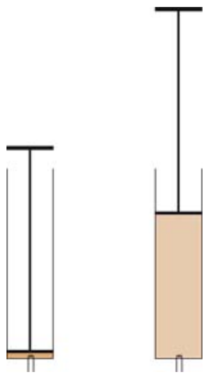
Samenvattend

Beschikbare arbeid: 451 kJ

Geleverde arbeid (na afkoeling): 2.7 kJ

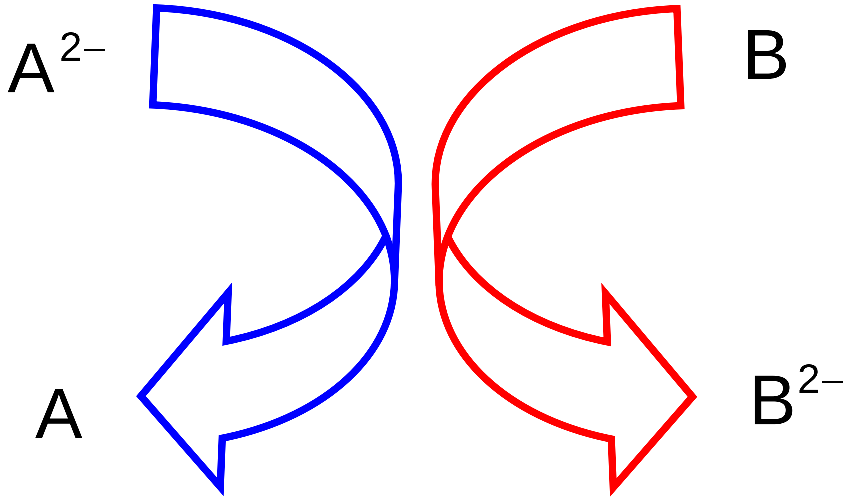
Rest is verloren gegaan .... geen efficiënt proces,

maar is dat alle arbeid die er uit te krijgen is ...?



Beschikbare Arbeid: gekoppelde reacties

Voorbeeld: Redox reactie

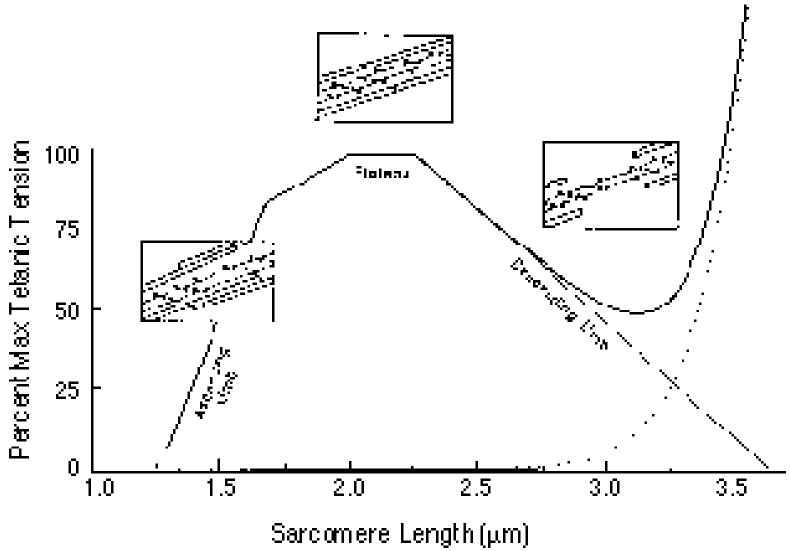


Totale Gibbs energie verschil: som van delen

Beschikbare Arbeid: spierkracht

Arbeid spier:

- Uitwijking sarcomeer 0.5 μm
- Spanning 46 N/mm^2



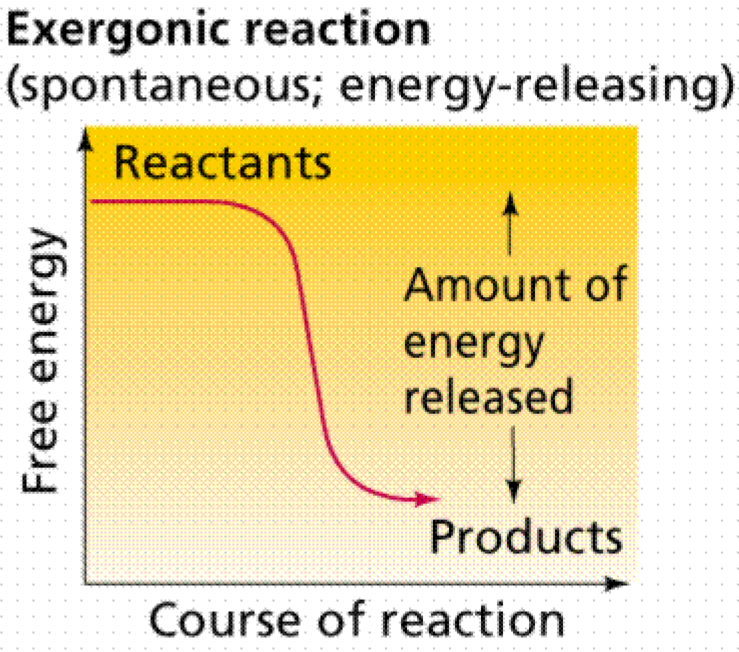
- Schatting arbeid 10 $\mu J/mm^2$

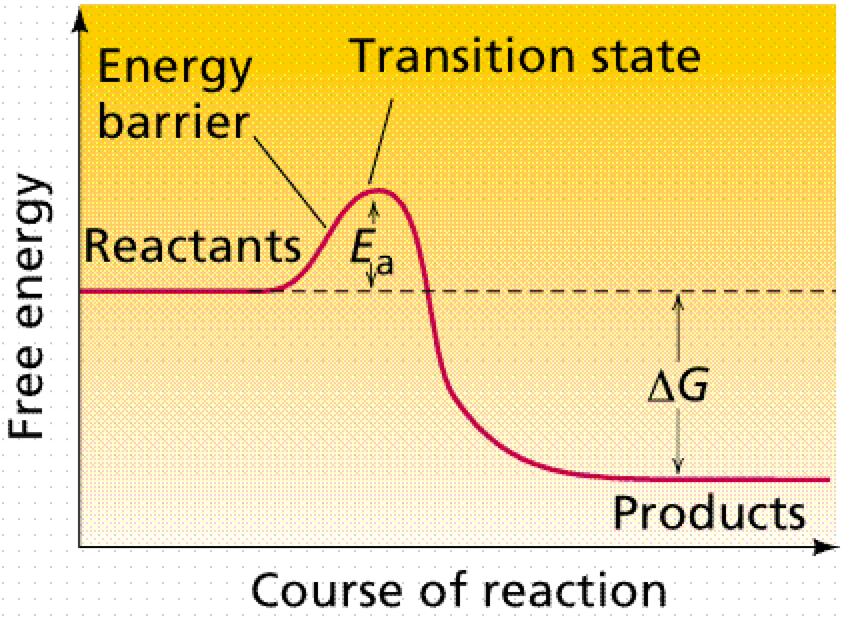
Bron: ATP $\rightarrow$ ADP omzetting: $\Delta G \approx 3.4$ kJ/mol

Minimaal benodigd $2\ 10^{15}$ omzettingen / mm^2

Beschikbare Arbeid

Foutje op internet ...





Time-energy graphs of an exergonic reaction (top) and endergonic reaction (bottom). Images from Purves et al., Life: The Science of Biology, 4th Edition, by Sinauer Associates (www.sinauer.com) and WH Freeman (www.whfreeman.com), used with permission.