

Rendement en Entropie

Arbeid en Warmte: Rendement (1)

Voor een proces

- Gibbs energie $|W| \leq |\Delta G|$

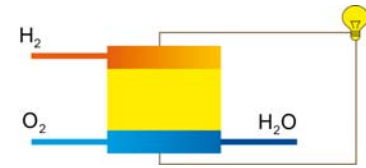
- Enthalpie $\Delta H = W + Q$

- Rendement

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

- endotherm proces $Q > 0 \Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|W|_{\max}} \leq 1$

Arbeid en Warmte: Rendement (1)



Maximale brandstofcel-rendementen

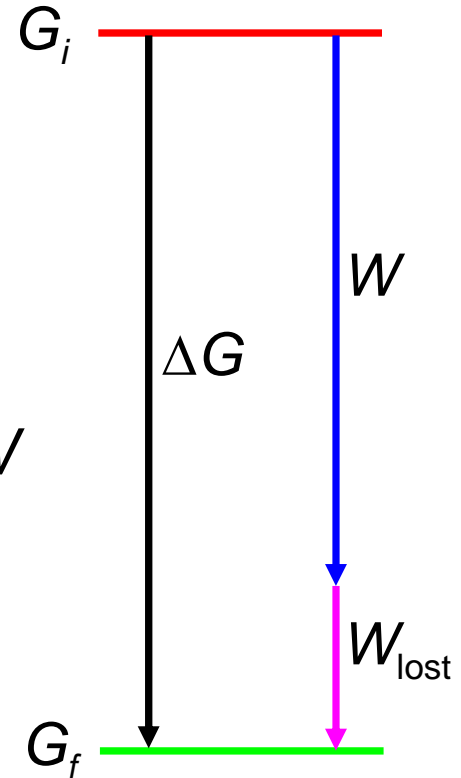
Reaction	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol	Efficiency (%)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-228.6	-241.8	94.5
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{N}_2$	-226.6	-241.8	93.7
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-801.1	-802.5	99.8
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-689.9	-676.1	100

Zie: Int J Hydrogen Energy 27 (2002) 1103-1111

Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Spontaan proces

- Maximaal beschikbare arbeid ΔG
- Actueel geleverde arbeid W
- Verloren arbeid (“lost work”): $W_{\text{lost}} = \Delta G - W$
 - dissipatie $W_{\text{lost}} \propto I^2 R_{\text{dis}}$
 - minder bij langzaam proces en dichter bij evenwicht
- Limietgeval: reversibel proces $W_{\text{rev}} = \Delta G$
 - vgl electrochemisch proces $E^\ominus = W_{\text{rev}} / \nu_e F$



Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Spontaan proces

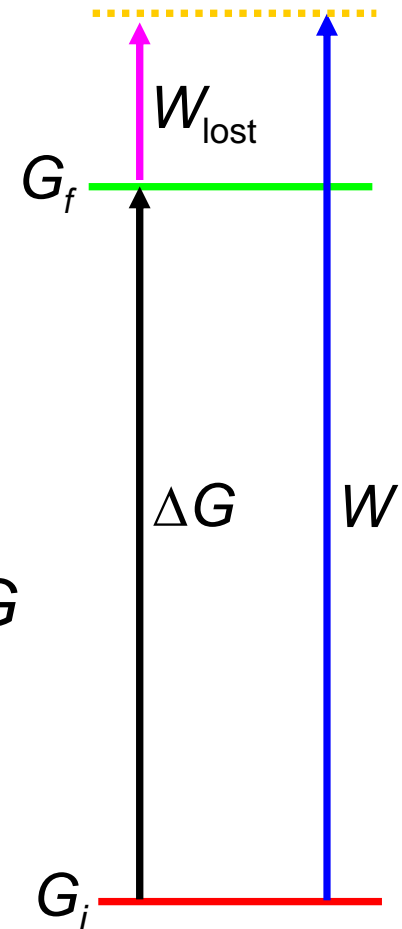
- Reversibel proces $W_{\text{rev}} = \Delta G$ en $Q_{\text{rev}} = \Delta H - \Delta G$
- elk ander “irreversibel proces” $Q = Q_{\text{rev}} + W_{\text{lost}}$

Dissipatie leidt tot extra warmteproductie!

Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Aangedreven proces

- Minimaal benodigde arbeid ΔG
- Actueel geleverde arbeid W
- Verloren arbeid (“lost work”): $W_{\text{lost}} = W - \Delta G$
 - dissipatie $W_{\text{lost}} \propto I^2 R_{\text{dis}}$
 - minder bij langzaam proces en dichter bij evenwicht
- Limietgeval: reversibel proces $W_{\text{rev}} = \Delta G$



Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Aangedreven proces: zelfde relaties

- Reversibel proces $W_{\text{rev}} = \Delta G$ en $Q_{\text{rev}} = \Delta H - \Delta G$
- elk ander “irreversibel proces” $Q = Q_{\text{rev}} + W_{\text{lost}}$

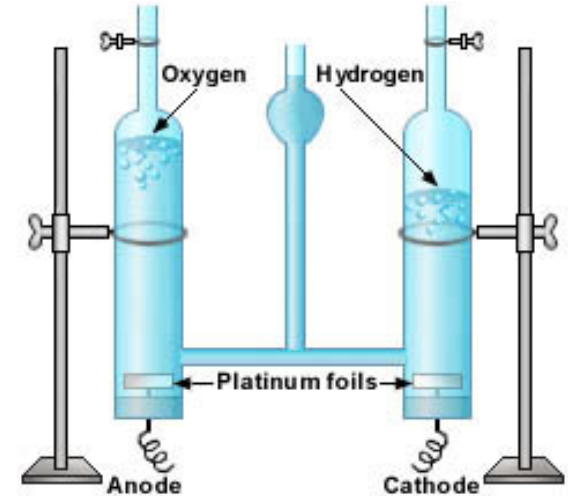
Arbeid en Warmte: Rendement (2)

Electrolyse water: productie waterstof

Naïve aanpak

- reactie $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ bij STP
- Thermodynamica
 - Gibbs energie $\Delta G = 228.6 \text{ kJ/mol}$
 - Enthalpie $\Delta H = 241.8 \text{ kJ/mol}$

- rendement $\eta = \frac{E_{\text{appl}}}{E_{\text{HHV}}} \leq \frac{E_{\text{rev}}}{E_{\text{HHV}}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$

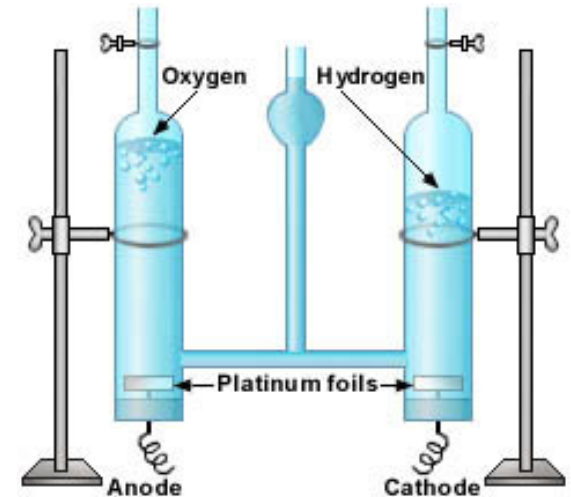


Arbeid en Warmte: Rendement (2)

Electrolyse water: productie waterstof

Realistischer aanpak

- reactie $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- Thermodynamica
 - water verdampt: “natte” waterstof en zuurstof
 - hogere druk en temperatuur
 - max. rendement naar 100% met toegevoegde warmte



Zie: J Electrochem Soc 127 (1980) 1954 – 1962

Entropie: relatie met Gibbs energie

Twee thermodynamische functies

- Gibbs energie $dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j$
- Enthalpie $dH = C_p dT + (1 - \alpha T)Vdp + \sum_j \Delta_f H^\ominus_j dn_j$

Entropie alleen bekend als $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \{n_j\}}$

Entropie relaties

G en H zijn verschillende toestandsfuncties

Relatie $G = H - TS$ of $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$



Rudolf Clausius
(1822 – 1888)

Identieke relaties:

– Gibbs-Helmholtz relatie

$$S = \frac{H - G}{T}$$

- Zonder entropie $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$

– Clausius (on)gelijkheid

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{en } \Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Gibbs-Helmholtz relatie

Relatie klopt niet met getabelleerde waarden !

$$S^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ - \Delta_f G^\circ}{T^\circ}$$

Voorbeeld

Molecular formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
BF ₃ H ₃ P	Trihydro(phosphorus trifluoride)boron									-854.0			
BF ₄ Na	Sodium tetrafluoroborate	-1844.7	-1750.1	145.3	120.3								
BH	Borane(1)									442.7	412.7	171.8	29.2
BHO ₂	Metaboric acid (β, monoclinic)	-794.3	-723.4	38.0						-561.9	-551.0	240.1	42.2
BH ₃	Borane(3)									89.2	93.3	188.2	36.0
BH ₃ O ₃	Boric acid	-1094.3	-968.9	90.0	86.1					-994.1			
BH ₄ K	Potassium borohydride	-227.4	-160.3	106.3	96.1								
BH ₄ Li	Lithium borohydride	-190.8	-125.0	75.9	82.6								
BH ₄ Na	Sodium borohydride	-188.6	-123.9	101.3	86.8								
BI ₃	Boron triiodide									71.1	20.7	349.2	70.8

Gibbs-Helmholtz relatie

Afwijking door keuze referentiewaarden

- Definitie

$$\Delta_f G^\ominus = G^\ominus - G^R$$

- Temperatuurafhankelijkheid

$$\frac{\partial \Delta_f G^\ominus}{\partial T} = \frac{\partial G^\ominus}{\partial T} - \frac{\partial G^R}{\partial T} = S^\ominus - 0$$

Gibbs-Helmholtz relatie

Voor verschillen klopt het wel !

component	$\Delta_f G^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	S^\ominus (J/K mol)
H ₂ O	-228.6	-241.8	188.8
H ₂		0.0	130.7
O ₂		0.0	205.2

Voorbeeld

Gibbs-Helmholtz relatie

Voor verschillen klopt het wel *dankzij* keuze referentiewaarden

- Zuivere component in standaardtoestand

$$\begin{cases} \Delta_f G_z^\ominus = 0 \\ \Delta_f H_z^\ominus = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} G_z^R = G_z^\ominus \\ H_z^R = H_z^\ominus \end{cases}$$

- Verbinding in standaardtoestand

$$\begin{cases} \Delta_f G_v^\ominus = G_v^\ominus - \sum_z \nu_z G_z^\ominus \\ \Delta_f H_v^\ominus = H_v^\ominus - \sum_z \nu_z H_z^\ominus \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} G_v^R = \sum_z \nu_z G_z^R = \sum_z \nu_z G_z^\ominus \\ H_v^R = \sum_z \nu_z H_z^R = \sum_z \nu_z H_z^\ominus \end{cases}$$

Clausius ongelijkheid

Gelijkheid identiek aan Gibbs-Helmholtz relatie

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H - W_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Ongelijkheid duidt op *entropieproductie* bij irreversibiliteit

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_{\text{rev}} + W_{\text{lost}}}{T} = \Delta S_{\text{rev}} + \Delta S_{\text{irr}} \Rightarrow \Delta S_{\text{irr}} \geq 0$$

“Entropie universum stijgt bij spontaan proces”

Redenering:

- Doos heeft constante p en T en is heel groot
- Plaats beker warme melk in afgesloten doos
 - koelt af tot T
- Warmte afgifte aan inhoud doos $Q > 0$
 - *verandert T niet!*
- Entropieverandering beker melk

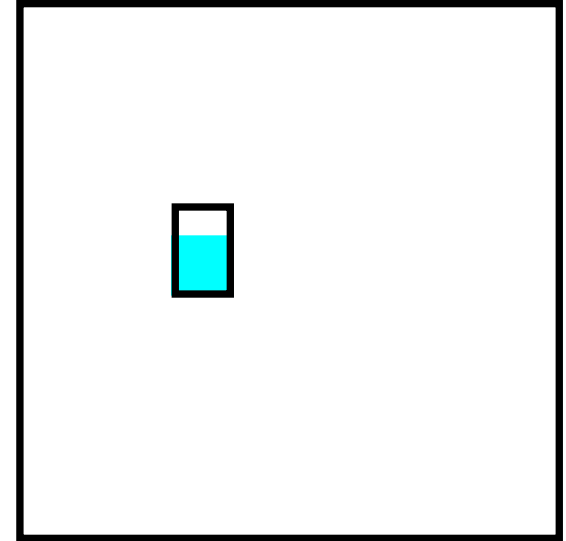
$$\Delta S_{\text{stelsel}} \geq -\frac{Q}{T}$$

- Entropieverandering inhoud doos (reversibel)

$$\Delta S_{\text{doos}} = \frac{Q}{T}$$

- Entropieverandering inhoud doos + systeem (“universum”)

$$\Delta S_{\text{totaal}} \geq 0$$



Wat is het moleculaire beeld bij entropie?

Boltzmann:

- Idee: entropie is de mate waarin energie verdeeld is
- Aantal mogelijke verdelingen W , entropie S

• Ansatz

$$S = k \ln W$$

Constante van Boltzmann,
gasconstante per molecuul

Ludwig Boltzmann (1844 - 1906)

$$S = k \ln W$$



Wat is het moleculaire beeld bij entropie?

