

Rendement en Entropie

Samenvatting Gibbs energie

Beknopt

- Gibbs energie is een “toestandsfunctie” $G(p, T, \{n_j\})$
- Veranderingen $dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j$
- “Chemische potentiaal” mengsels $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{c_j}{c_j^\ominus}$
- 2^{de} Hoofdwet van de Thermodynamica $|W| \leq |\Delta G|$
 - in elektrochemie $E \leq \frac{|\Delta G|}{\nu_e F}$

Samenvatting Enthalpie

Beknopt

- Enthalpie is een "toestandsfunctie" $H(p, T, \{n_j\})$

- Veranderingen $dH = C_p dT + (1 - \alpha T) V dp + \sum_j \Delta_f H^\circ_j dn_j$

- 1^{ste} Hoofdwet van de Thermodynamica $\Delta H = W + Q$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

gas: $\frac{1}{T}$

Arbeid en Warmte: Rendement (1)

Voor een proces

- Gibbs energie $|W| \leq |\Delta G|$
- Enthalpie $\Delta H = W + Q$
- Rendement

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

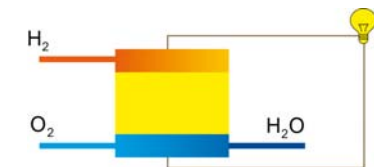
– endotherm proces $Q > 0 \Rightarrow \eta = \frac{|W|}{|W|_{\max}} \leq 1$

Arbeid en Warmte: Rendement (1)

Maximale brandstofcel-rendementen

$$\frac{\Delta G}{\Delta H}$$

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
<u>$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>-689.9</u>	<u>-676.1</u>	<u>100</u>

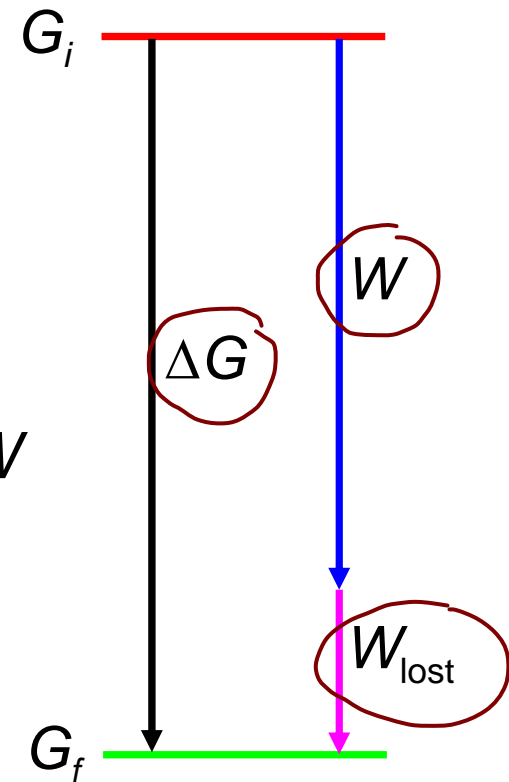


Zie: Int J Hydrogen Energy 27 (2002) 1103-1111

Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Spontaan proces

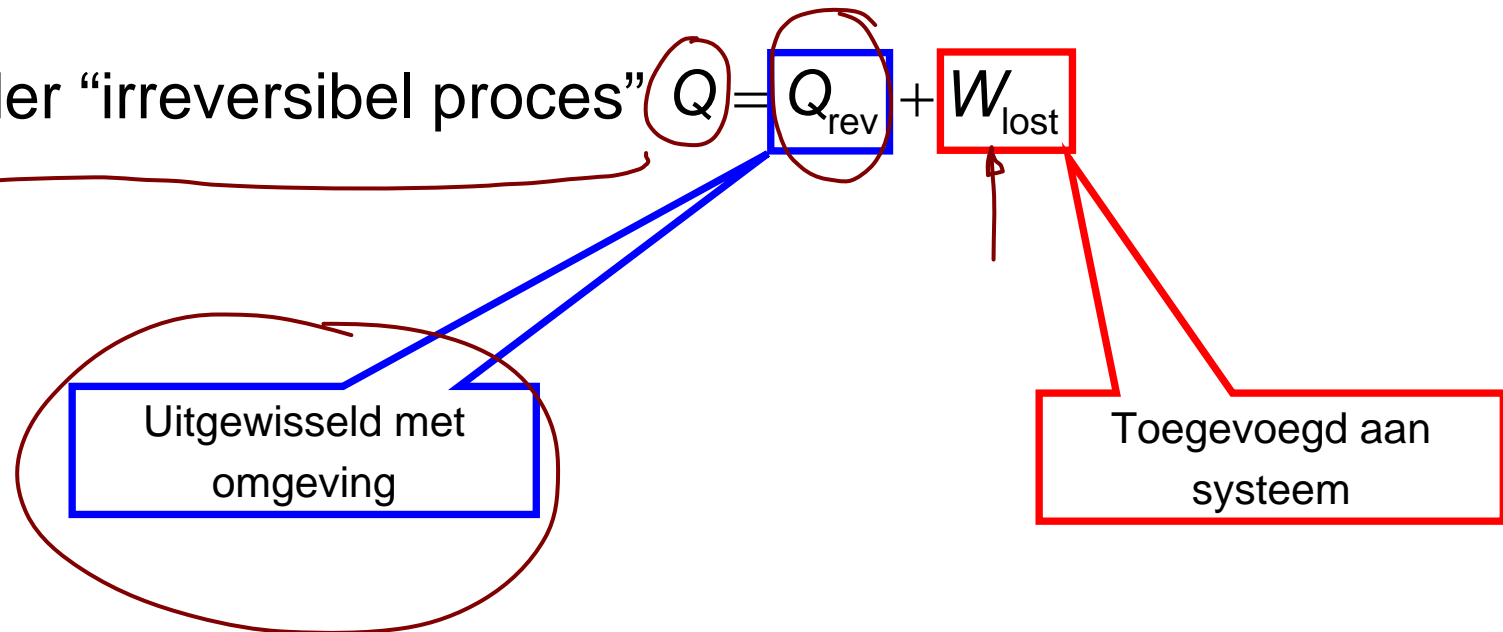
- Maximaal beschikbare arbeid ΔG
- Actueel geleverde arbeid W
- Verloren arbeid ("lost work"): $W_{\text{lost}} = \Delta G - W$
 - dissipatie $W_{\text{lost}} \propto I^2 R_{\text{dis}}$ ←
 - minder bij langzaam proces en dichter bij evenwicht
- Limietgeval: reversibel proces $W_{\text{rev}} = \Delta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



Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

Spontaan proces

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

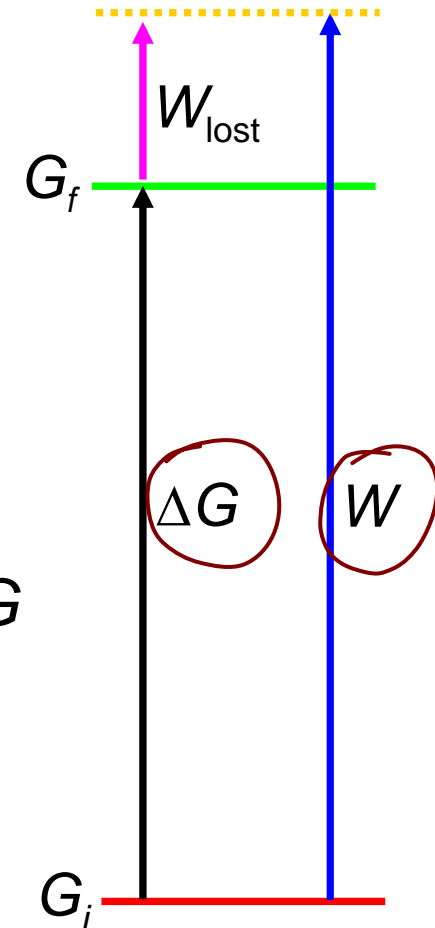


Dissipatie leidt tot extra warmteproductie!

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 $W_{\text{rev}} = \Delta G$

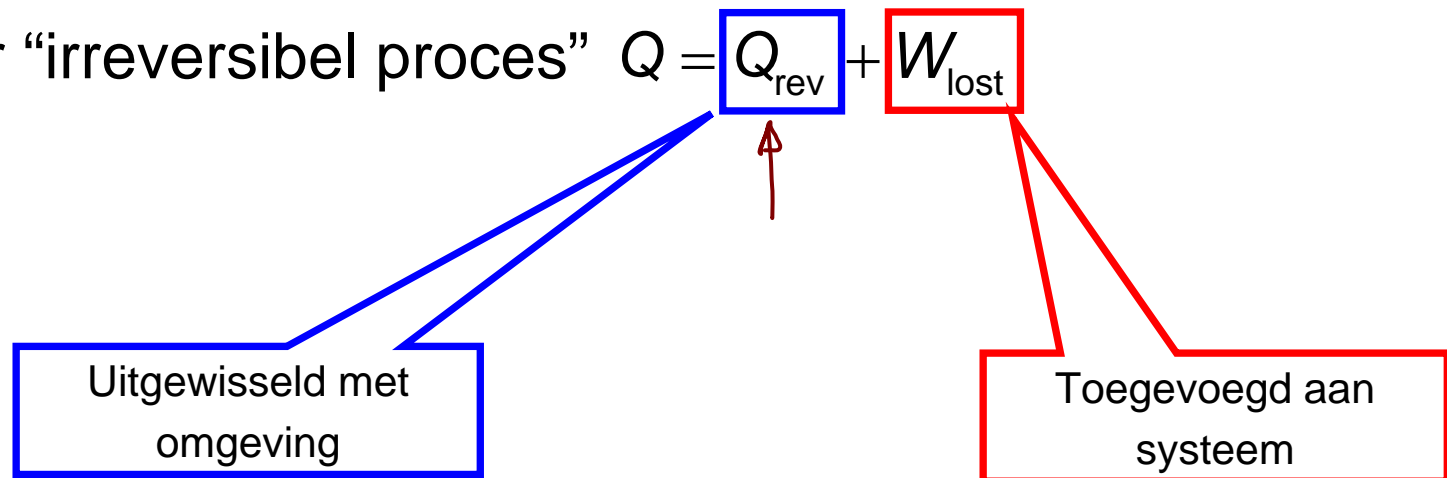


Arbeid en Warmte: Reversibiliteit

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

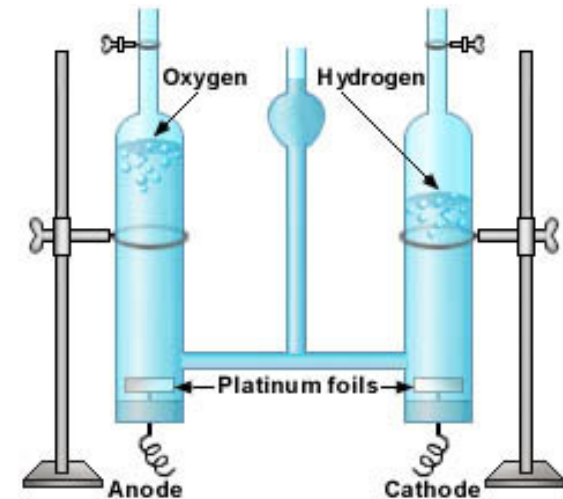
- reactie $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ bij STP

- Thermodynamica

- Gibbs energie $\Delta G = \underline{228.6 \text{ kJ/mol}}$

- Enthalpie $\Delta H = \underline{241.8 \text{ kJ/mol}}$

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

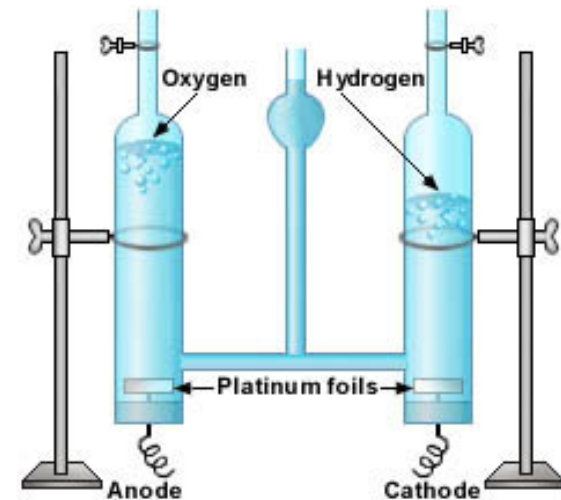


Arbeid en Warmte: Rendement (2)

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

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

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 $171.8 \neq \frac{442.7 - 412.7}{298.15} \times 1000 = 100.6$

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	-551.6	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

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

(Handwritten annotations: red brackets under $\Delta_f G^\ominus$, G^\ominus , and G^R ; red arrows pointing up from the first two brackets; a red line with 'constante' written above it and '0' to its right, with a red arrow pointing to the $\frac{\partial G^R}{\partial T}$ term.)

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

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-241.8 - (-228.6)}{298.15} \text{ kJ}/(\text{K mol}) = -44.3 \text{ J}/(\text{K mol})$$
$$\Delta S = 188.8 - (130.7 + \frac{1}{2} 205.2) \text{ J}/(\text{K mol}) = -44.5 \text{ J}/(\text{K mol})$$

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

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

“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

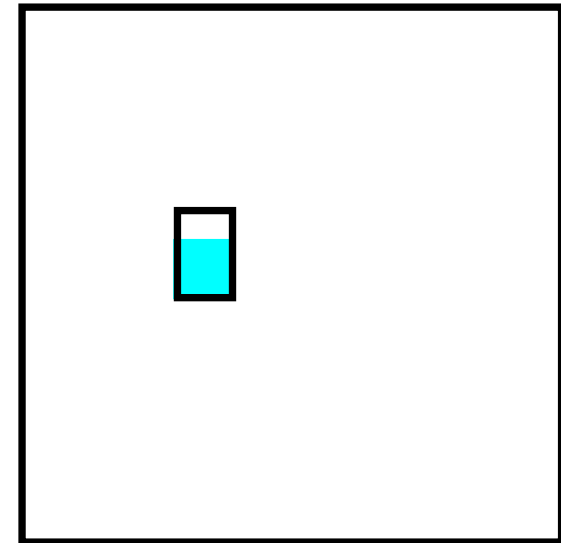
$$\Delta S_{\text{stelsel}} \geq -\frac{Q}{T}$$

- 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

$$S = k \ln W$$

$$1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Constante van Boltzmann,
gasconstante per molecuul

Ludwig Boltzmann (1844 - 1906)



$$S = k \ln W$$

Wat is het moleculaire beeld bij entropie?

