

Queeste naar entropie



Gecertificeerde
NLT-module voor VWO



Colofon



De module Entropie en de Queeste naar Leven is bestemd voor de lessen Natuur, Leven en Technologie (NLT). De module is op 17 juni 2010 gecertificeerd door de Stuurgroep NLT voor gebruik op het vwo in domein B, Fundament van wetenschap en technologie. Het certificeringsnummer van de module is 4127-057-VB.

De originele gecertificeerde module is in pdf-formaat downloadbaar via ► <http://www.betavak-nlt.nl>.

Op deze website staat uitgelegd welke aanpassingen docenten aan de module mogen maken, voor gebruik in de les, zonder daardoor de certificering teniet te doen.

De module is gemaakt in opdracht van het Landelijk Ontwikkelpunt NLT. Deze module is ontwikkeld door

- St. Michaëlcollege, Zaandam, Anneke de Leeuw
- Merletcollege, Cuijk, Theo de Rouw
- Trinity College, University of Cambridge, United Kingdom, D. Frenkel.

Aangepaste versies van deze module mogen alleen verspreid worden, indien in dit colofon vermeld wordt dat het een aangepaste versie betreft, onder vermelding van de naam van de auteur van de wijzigingen.

Materialen die leerlingen nodig hebben bij deze module zijn beschikbaar via het vaklokaal NLT:

► <http://www.vaklokaal-nlt.nl/>

© 2010. Versie 1.0

Het auteursrecht op de module berust bij Stichting Leerplan Ontwikkeling (SLO). SLO is derhalve de rechthebbende zoals bedoeld in de hieronder vermelde creative commons licentie.

De auteurs hebben bij de ontwikkeling van de module gebruik gemaakt van materiaal van derden en daarvoor toestemming verkregen. Bij het achterhalen en voldoen van de rechten op teksten, illustraties, enz. is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Mochten er desondanks personen of instanties zijn die rechten menen te kunnen doen gelden op tekstgedeeltes, illustraties, enz. van een module, dan worden zij verzocht zich in verbinding te stellen met SLO.

De module is met zorg samengesteld en getest. Landelijk Ontwikkelpunt NLT, Stuurgroep NLT, SLO en auteurs aanvaarden geen enkele aansprakelijkheid voor onjuistheden en/of onvolledigheden in de module. Ook aanvaarden Landelijk Ontwikkelpunt NLT, Stuurgroep NLT, SLO en

auteurs geen enkele aansprakelijkheid voor enige schade, voortkomend uit (het gebruik van) deze module.

Voor deze module geldt een

Creative Commons Naamsvermelding-Niet-commercieel-Gelijk delen 3.0 Nederland Licentie

► <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/nl>



Foto voorpagina: tussen chaos en orde, Cornelius Rogge, 1991. Plaats: Driebergen, Utrecht

Inhoudsopgave

Voorwoord	1
Introductie	2
1 Entropie is belangrijk	5
2 Verdwijnende verschillen	8
3 Entropie en waarschijnlijkheid	19
4 Entropie op microniveau	30
5 Entropie op macroniveau	37
6 Warmtemachines	43
7 Tweede hoofdwet	51
8 Entropie van chemische reacties: voorspellen van processen	60
9 Onwaarschijnlijk leven(d)	71
Eindopdracht	87
10 De demon van Maxwell	91
11 Informatie en entropie	97
Bijlage 1 URL-Lijst	102
Bijlage 2 Entropie drijvende kracht achter scheiding van DNA in bacteriën	105
Bijlage 3 Sleutelrol voor membraantechnologie bij gesloten watersystemen	108
Bijlage 4 Scheidend hoogleraar Lyklema pleit voor zuiniger gebruik van grondstoffen	113
Bijlage 5 Notitie Prof. Dr. H. Westerhoff, april 2010 (aangepast)	118

Voorwoord

“Sommige dingen gebeuren omdat het toeval ze onvermijdelijk maakt”

Uit: bron (1)

Entropie is een weinig bekend begrip. Deze grootheid speelt echter een belangrijke rol bij het verloop van processen en is onmisbaar bij de verklaring daarvan. Ook voor het beter begrijpen van de historische ontwikkeling van de natuurwetenschappen is entropie een geschikt onderwerp. Omdat entropie een rol speelt in scheikunde, natuurkunde, biologie en techniek is NLT bij uitstek het vak waar entropie onder de aandacht gebracht kan worden. Het komt terug in veel vervolgopleidingen.

Het schrijven van deze module bleek niet eenvoudig omdat het begrip entropie op vele, zeer uiteenlopende manieren benaderd kan worden. Het heeft ons aardig wat moeite (energie) gekost om orde in de chaos, die af en toe ontstond, aan te brengen. De constructieve samenwerking en regelmatige informatie-uitwisseling heeft er - denken wij - toe geleid dat deze module op geordende wijze kennis weet over te brengen.

Wij hopen dan ook dat leerlingen en begeleiders op een leerzame en plezierige manier met het onderwerp bezig zullen zijn en geïnspireerd zullen worden tot het stellen van meer vragen over het hoe en waarom van verschijnselen in en om ons.

Wij bedanken allen, met name Dirk Jan Boerwinkel, Jos van Els, Pieter Ermers, Jacques Francot, Daan Frenkel, Wessel Hobbelink, Dirk van der Meij, Berenice Michels, Lucas Neevens van Baal, Rob Reijerkerk, Kevin Verwer, H. Westerhoff, Jan Jaap Wietsma, Jeffrey Wouda en de leerlingen NLT uit klas V5(2008-2009) van het Zwin-college in Oostburg die bijgedragen hebben aan de ontwikkeling van deze module.

De auteurs
mei 2010

Introductie

De meest belangrijke ideeën van de wetenschap zijn in de grond eenvoudig en kunnen als regel worden meegedeeld in een taal die voor iedereen begrijpelijk is.

A. Einstein (1879 -1955)

Deze module heet “Queeste naar entropie”. Deze titel bevat twee woorden die je wellicht niet kent.

Het is niet eenvoudig om een kant en klaar antwoord te geven op de vraag wat **entropie** is. Dat komt omdat entropie een moeilijk te doorgronden begrip is. Ook wetenschappers hebben er mee geworsteld en worstelen er nog steeds mee.

Entropie is een abstract begrip en duikt op vele verschillende manieren op. Entropie kun je ook niet, zoals bijvoorbeeld temperatuur, druk of lengte direct, met een meetinstrument meten. De bedoeling van deze module is duidelijk te maken wat entropie is.

Een **queeste** is een zoektocht of een avontuurlijke reis. In dit geval gaat het om de zoektocht naar de betekenis van het begrip entropie. Daarbinnen komt als tweede verhaallijn de zoektocht naar leven. Hoe heeft leven zich kunnen ontwikkelen in weerwil van de onwrikbare wetten van het universum?

Bij het doorwerken van de module zul je - als het goed is - een steeds beter beeld krijgen van wat entropie is. De schrijvers gaan er dus van uit dat het citaat van Einstein, aan het begin van deze paragraaf, ook van toepassing is op entropie. Je zult met veel zaken in aanraking komen zoals planten, stoommachines, inktdruppels en kopjes thee.

Entropie speelt in het dagelijkse leven een belangrijke rol. Ook in diverse wetenschappelijke disciplines wordt het begrip entropie gebruikt. Entropie werd meer dan 150 jaar geleden geïntroduceerd, toch is het nog geen uitgekauwd onderwerp: er worden nog steeds boeken en wetenschappelijke artikelen over gepubliceerd.

Het begrip entropie is ook opgenomen in de zogenaamde bètacanon, die als ondertitel heeft “Wat iedereen moet weten van de natuurwetenschappen”. Zie bron (2).

In deze module wordt de grootheid entropie vanuit verschillende gezichtspunten belicht en uitgewerkt. Je leert ‘entropie’ herkennen aan

verschijnselen en je leert hoe je natuurkundige, scheikundige en biologische processen ermee kunt verklaren.

Algemene leerdoelen

Iedere leerling doet de hoofdstukken 1 t/m 9. In overleg met je docent kan er voor gekozen worden ook hoofdstuk 10 en hoofdstuk 11 te doen. Tot slot doe je een eigen onderzoek. Ideeën hiervoor staan in de docentenhandleiding en zijn dus bij je docent op te vragen.

Aan het eind van de module kun je

- aangeven welke rol entropie speelt en gespeeld heeft bij de ontwikkeling van natuurwetenschappelijke theorieën in verschillende disciplines
- aangeven dat entropie een fundamentele grootheid is
- zowel de micro- als macroscopische definitie van entropie geven
- de Eerste en de Tweede hoofdwet van de thermodynamica toepassen bij het verklaren van verschijnselen
- berekeningen maken met behulp van de formules voor entropie
- in verschillende contexten het onderscheid maken tussen “systeem” en “omgeving”
- het statistische gedrag van deeltjes op micro-niveau beschrijven
- voorspellen of bepaalde scheikundige reacties wel of niet verlopen met behulp van het begrip enthalpie (sk)
- de formule voor het maximale rendement van een (stoom)machine afleiden en toepassen (na)
- het ontstaan en in stand blijven van complexe systemen verklaren (bi).

Aan het eind van het keuzedeel kun je

- het gedachte-experiment “de demon van Maxwell” en de rol die dit speelt bij de beeldontwikkeling van entropie beschrijven en/of
- het begrip informatie-entropie hanteren en toepassingen hiervan geven.

Bij het doen van eigen onderzoek kun je

- het begrip entropie herkennen en er mee werken
- - indien nodig - een gesprek voeren met een deskundige over een toepassingsgebied van entropie.

Bovendien is aan het begin van elk hoofdstuk aangegeven wat je aan het eind van dat hoofdstuk moet kunnen.

Opbouw van de module

De module bestaat uit een algemeen inleidend deel en een keuzedeel. Je beantwoordt vragen en voert opdrachten uit. Als afronding wordt een toets afgenomen. Aan het eind van elk hoofdstuk wordt een samenvatting gegeven en moet je het een en ander noteren in je portfolio. Deze aantekeningen heb je uiteindelijk nodig voor je eindopdracht.

Hoofdstuk 1 begint met een kennismaking met recente literatuur waarin de rol van entropie ter sprake komt. Je maakt een begrippenweb en je stelt voor jezelf vragen op die je beantwoord wilt zien.

In het tweede hoofdstuk doe je waarnemingen aan diffusie en osmose die met entropie te maken hebben. Hierna ga je in hoofdstuk 3 en 4 op zoek naar verklaringen voor de waargenomen verschijnselen: waarom verspreidt een stof zich?

Voordat je toekomt aan de verklaring van verdwijnende verschillen moet je eerst bestuderen hoe de wereld die je direct met je zintuigen waarneemt, de macrowereld, gekoppeld is aan de wereld van de moleculen: de microwereld. Er wordt in hoofdstuk 3 een definitie van de grootte entropie gegeven die gebaseerd is op de microwereld. Aan het eind van dit hoofdstuk kun je met behulp van het entropiebegrip verklaren waarom concentratieverschillen bij diffusie en osmose spontaan verdwijnen.

In hoofdstuk 4 wordt verder onderzocht wat de grootte van entropie te maken heeft met de waarschijnlijkheid dat een bepaalde toestand in de direct waarneembare wereld optreedt.

In hoofdstuk 5 komt de entropie opnieuw aan de orde maar nu op een geheel andere manier. Het zal blijken dat een entropieverandering te meten en te berekenen is door te kijken naar faseovergangen.

In hoofdstuk 6 wordt gekeken welke rol entropie speelt bij warmtemachines zoals een stoommachine. In hoofdstuk 7 komt een belangrijke natuurwet aan de orde: de zogenaamde Tweede hoofdwet. In hoofdstuk 8 wordt de entropie gebruikt om te voorspellen of chemische reacties wel of niet verlopen. Daarna wordt in hoofdstuk 9 besproken hoe levende organismen hun entropie laag weten te houden en dus kunnen bestaan. De module wordt afgerond met een eindopdracht. In deze eindopdracht worden de verzamelde inzichten over entropie en leven gecombineerd tot een eigen visie.

Hoofdstuk 10 en 11 zijn keuzestof. In hoofdstuk 10 is er aandacht voor een gedachte-experiment: de demon van Maxwell en in hoofdstuk 11 voor de koppeling van entropie en informatie.

De hoofdstukken 1 tot en met 9 worden dus door iedere leerling gedaan en de hoofdstukken 10 en 11 kunnen naar keuze worden gedaan.

1 Entropie is belangrijk

Just as the constant increase of entropy is the basic law of the universe, so it is the basic law of life to be ever more highly structured and to struggle against entropy.

Vaclav Havel (1936-), voorheen president van Tsjecho-Slowakije en schrijver

Op het eerste gezicht zal de bovenstaande uitspraak van Vaclav Havel je niet veel zo veel zeggen. Toch is het datgene waar het in deze module om draait: in de eerste plaats een wet van het universum, die zegt dat de mate van entropie alsmaar toeneemt en daarnaast een wet van de levende natuur, die daar precies tegenin gaat. Ongetwijfeld roept dat vragen bij je op. Hoe kunnen nu twee natuurwetenschappelijke wetten zo strijdig zijn met elkaar? Behoort de levende natuur dan niet tot het universum? Kan de levende natuur ooit de strijd tegen de entropie winnen? Zo ja, zijn we dan in staat om zelf leven te maken? En wat is dat eigenlijk, entropie?

Het begrip entropie komt niet aan de orde in de lessen natuurkunde, scheikunde of biologie. Eigenlijk heel vreemd, want in de wetenschap is het een belangrijk begrip. Bovendien heeft het ook vele toepassingen. Er wordt veel over gepubliceerd in wetenschappelijke artikelen en in boeken. Als je op de site van Amazon, ►URL1, bij “books” entropy (het Engelse woord voor entropie) intikt zul je dat zien.

Je start met een opdracht waarbij je door het lezen van een aantal recente publicaties ziet hoe entropie bij actuele wetenschappelijke en maatschappelijke vraagstukken een rol speelt. Daarbij zie je ook hoe er over entropie geschreven wordt.

Maak je vooral géén zorgen als je nu niet begrijpt wat entropie is. Het is in deze fase juist de bedoeling dat de artikelen vragen oproepen die in het vervolg van de module beantwoord worden.

FOKKE & SUKKE

LEIDEN HUN COLLEGA ROND



32 - Entropie

Figuur 1: ook Fokke en Sukke zijn met entropie bezig.

Bron: "De betacanon van Fokke en Sukke", Reid, Geleijnse & van Tol, Uitgeverij Catullus

Besef vooral het volgende:

- vragen en chaos mogen gewekt worden
- antwoorden en 'orde' komen later.

1. Startopdracht met artikelen

Verdeel de hieronder genoemde artikelen over drie ongeveer gelijke groepen in de klas. Elke groep bestudeert haar artikel. Zie de bijlagen of gebruik de URL.

Artikelen:

Bijlage 2, Entropie drijvende kracht achter scheiding van DNA in bacteriën (► URL2)

Bijlage 3, Sleutelrol voor membraantechnologie bij gesloten watersystemen (► URL3)

Bijlage 4, Scheidend hoogleraar Lyklema pleit voor zuiniger gebruik van grondstoffen (► URL4)

Beantwoord de volgende vragen over je artikel. Zoek eventuele onbekende termen en woorden die in je artikel voorkomen op.

Individueel

- a. Welk vraagstuk staat centraal in je artikel?
- b. Van welke onderzoeksgroep is het artikel afkomstig en wanneer is het gepubliceerd?
- c. Onder welk vakgebied valt de beschreven ontdekking? Welk schoolvak hoort erbij?
- d. Beschrijf de rol van entropie in je artikel.
- e. Wat zijn de implicaties, de gevolgen van het besproken verschijnsel voor leven, een organisme of de samenleving (negatief of positief met toelichting).
- f. Noteer de vragen over entropie die je naar aanleiding van je artikel hebt. Bewaar die vragen goed! Aan het eind van de module moet je ze kunnen beantwoorden.

Klassikaal

- Maak samen op het bord een begrippenweb over entropie. Bespreek, vergelijk en noteer de rol van entropie zoals die in de verschillende artikelen naar voren komt.
- Kies de vijf belangrijkste vragen over entropie en noteer die voor later.

Je hebt gezien dat entropie op zeer verschillende manieren aan de orde komt. In het volgende hoofdstuk zoomen we in op enkele fenomenen, verschijnselen waarbij entropie een rol speelt.

Portfolio

De mens zal ooit in staat zijn zelf levende organismen te maken uit levenloze bestanddelen.

- Ben jij het eens of oneens met deze stelling?
- Geef argumenten voor je mening.
- Zoek uit hoe de meningen in de klas verdeeld zijn.
- Noteer ook de voor- en tegenargumenten, die genoemd worden.

2 Verdwijnende verschillen

Wanneer je kunt meten waarover je spreekt en het in een getal kan uitdrukken, weet je iets van je onderwerp af; maar als het niet gemeten kan worden, is je kennis schraal en onbevredigend.

William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907).

In hoofdstuk 1 heb je kennisgemaakt met entropie in vakliteratuur. Entropie zit ook verborgen achter enkele verschijnselen die je kent uit je dagelijkse leven of uit practica op school. Ogenscheinlijk vanzelfsprekende en geen bijzondere processen waar je helemaal aan gewend bent. Als je er beter naar kijkt en dieper over na denkt blijken er toch vreemde en indrukwekkende dingen te gebeuren.

We beginnen met de verplaatsing van warmte en verspreiding van materie. Verspreiding van materie leidt tot verschijnselen als diffusie en osmose. Je gaat daar metingen aan verrichten.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- aangeven waarom het verdwijnen van verschillen niet eenvoudig te verklaren is.

2.1 Verschillen verdwijnen vanzelf

1. Natuurkunde: warmte en temperatuur

Even herhalen. Warmte is een vorm van energie. Door het toevoegen van warmte neemt de temperatuur toe. Door het afvoeren van warmte neemt de temperatuur af.

Warmte: thee en ijs

2. Vraag

Stel je hebt een kopje hete thee en je zet dit voor je op tafel.

Wat kun je over de temperatuur van de thee en van de omgeving na ongeveer een uur zeggen?

Waarschijnlijk verwacht iedereen dat de temperatuur van de thee en de lucht in de kamer gelijk wordt. Vanzelfsprekend, want dat zijn we zo gewend.

Ruim het kopje thee maar weer op. Neem een klein bakje ijs uit de vriezer en zet het op tafel. Wat weet je van de temperatuur van het ijs na een paar uur? De afloop van dit experimentje is erg voorspelbaar. Ook in dit

geval zal het temperatuurverschil verdwijnen. Toch zijn er een aantal vragen die niet allemaal even gemakkelijk te beantwoorden zijn.

3. Vraag

- Is er een kans dat de thee spontaan warmer wordt of het ijs kouder?
- Is het opnemen van warmte, door de afgekoelde thee, uit de kamer in strijd met de wet van behoud van energie?
- Is het afstaan van warmte door het ijs aan de kamer in strijd met de wet van behoud van energie?
- Is het te verklaren dat warmte zich spontaan alleen van hoge naar lage temperatuur verplaatst en nooit spontaan van lage naar hoge temperatuur?

De antwoorden op de eerste drie vragen zijn gemakkelijk te geven maar het antwoord op de laatste vraag is lastiger.

Conclusie

Temperatuurverschillen verdwijnen spontaan. Om temperatuurverschillen te vergroten of in stand te houden moet moeite worden gedaan.

Stoffen: watten en zand, deodorant en inkt

Stel je neemt een wattenbolletje en legt dat in een hoek van het lokaal. Als niemand het opruimt en er zijn geen grote luchtverplaatsingen geweest, dan ligt het bolletje er na een paar uur of na een paar dagen nog steeds. Niets bijzonders. Dat zijn we zo gewend. Als je de massa van het bolletje weet, dan kun je uitrekenen hoeveel energie er nodig is om het bolletje van de ene naar de andere kant van het lokaal te verplaatsen.

Nu iets anders. Neem een spuitbusje deodorant en spuit een hoeveelheid deodorant, met een even grote massa als van het wattenbolletje, in dezelfde hoek van het lokaal. Iedereen zal verwachten dat de deodorantgeur zich verspreidt over het lokaal. Het concentratieverschil verdwijnt.

De deodorant verplaatst zich in een paar dagen spontaan over grote afstanden!

4. Vraag

Probeer de volgende vragen te beantwoorden.

- Is er energie nodig voor deze massaverplaatsing?
- Waardoor verspreidt de deodorant zich spontaan?
- Bestaat de kans dat de geurstof zich vanzelf weer op één plaats concentreert?
- Wat zou je moeten doen om de geurstof te concentreren?

Soortgelijke verschijnselen doen zich voor bij zand in een bakje water in vergelijking met een druppel inkt. Het zand blijft op zijn plaats, aangenomen dat er geen heftige stromingen zijn. Als je echter een druppel inkt in een bak water laat vallen dan verspreidt de inkt zich gelijkmatig door het water. In het laatste geval verdwijnt het concentratieverschil. Je ziet nooit dat alle inktmoleculen weer spontaan bij elkaar komen en weer een druppel vormen.

5. Vraag

- Bedenk nog twee voorbeelden van de spontane verspreiding van gasen en vloeistoffen.
- Waarom verspreiden de deodorant en de inkt zich wel en de watten en het zand niet?
- Bedenk ook een voorbeeld van een vloeistofdruppel die zich NIET verspreidt in water.
- Kun je daar een verklaring voor bedenken?

Conclusie

Opeenhopingen van stoffen waarvan de moleculen vrij kunnen bewegen verspreiden zich vanzelf en zullen zich gelijkmatig verdelen. Dit verschijnsel ken je als diffusie en komt voor bij mengsels van gasen of vloeistoffen en bij oplossingen.

2.2 Effecten van verdwijnende verschillen

Diffusie en osmose zijn twee fenomenen die met entropie te maken hebben. Deze verschijnselen gaan we onderzoeken.

Diffusie

Diffusie is het verspreiden van moleculen over de beschikbare ruimte. De tijd die nodig is voor een gelijkmatige verspreiding is de diffusietijd. Tijdens diffusie nemen concentratieverschillen af.



Figuur 2: diffusie van inkt.

Bron:

<http://www.everystockphoto.com>

6. Experiment: diffusie van inkt in water

In dit experiment worden diffusietijden gemeten in koud en warm water. Neem daarvoor een bekglas met water met een temperatuur van ongeveer 0°C en een bekglas met water met een temperatuur van ongeveer 50°C. Laat in beide bekerglazen, met behulp van een pipet, voorzichtig een druppel kleurstof (Oost-Indische inkt) vallen. Niet roeren! Meet bij beide temperaturen de tijd totdat de inkt gelijkmatig verspreid is. Kijk goed wat er gebeurt.

- a. Welke diffusietijd is het kortst, die in koud of warm water?
- b. Herhaal de proef en bepaal zo goed mogelijk de diffusietijd.
- c. De diffusietijd bij stoffen in het algemeen is niet alleen afhankelijk van de temperatuur. Noem nog minstens twee factoren waarvan de diffusietijd ook afhankelijk is.

Er vindt ook diffusie plaats in levende organismen.

7. Vraag

- a. Je zit met 25 mensen in- en uit te ademen in een klaslokaal. Wat zou er al snel gebeuren als er géén diffusie van gassen bestond?
- b. Welke, bij de verbranding noodzakelijke stof, komt via diffusie in de cellen?
- c. Welk verbrandingsproduct diffundeert vervolgens naar de omgeving?

Diffusie van stoffen vindt dus niet alleen plaats bij de verspreiding van deodorant of inkt maar is ook belangrijk voor de overleving van organismen, zowel op individu- als op celniveau.

Osmose

Osmose is een proces dat optreedt als twee oplossingen met verschillende concentraties gescheiden worden door een membraan met poriën waar het oplosmiddel wél maar de opgeloste stof niet doorheen kan. Denk bijvoorbeeld aan het oplosmiddel water en de opgeloste stof NaCl. Een dergelijk membraan wordt een halfdoorlaatbaar of **selectief permeabel membraan** genoemd.

Als er een concentratieverschil bestaat tussen beide zijden van een halfdoorlaatbaar membraan zal de stof met de kleinste deeltjes (vaak water) zich zo verplaatsen dat het concentratieverschil kleiner wordt. Deze verplaatsing zal een druk uitoefenen in de richting van de hoogste concentratie van de grotere deeltjes. Dit levert een osmotische druk op die zeer groot kan zijn. Verderop in deze paragraaf ga je zelf deze druk meten.

8. Opdracht

Bekijk de applet op ►URL5.

Beschrijf wat er gebeurt met het aantal watermoleculen links en rechts. Wat heeft dit voor gevolg voor de concentraties van de opgeloste stof, links en rechts?

Het volgende is nu duidelijk:

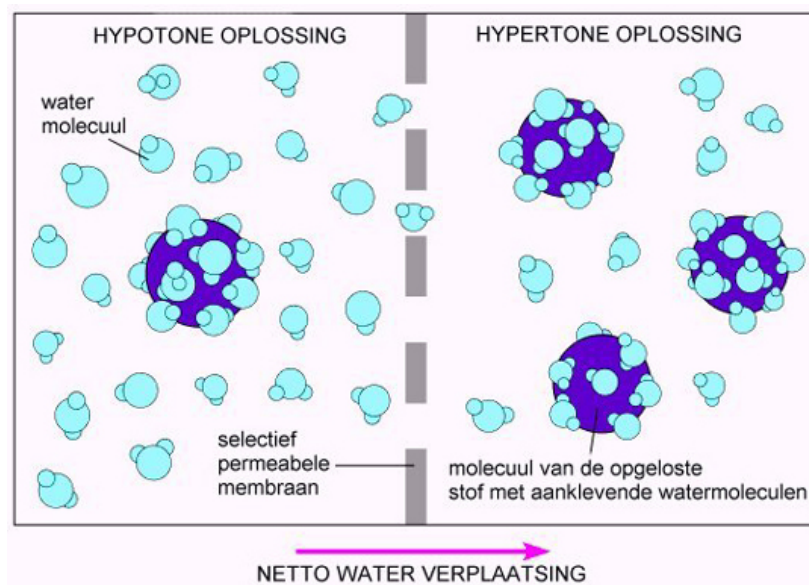
Zowel bij diffusie als bij osmose nemen concentratieverschillen af.

Osmose en leven

Omdat osmose onontbeerlijk is voor levende organismen gaan we kijken naar osmose bij bloedcellen en plantencellen. Ook osmotische druk en de rol die deze speelt bij levende organismen komt aan de orde.

Osmose bij bloedcellen

Levende cellen zijn omgeven door een selectief doorlaatbaar membraan waar de meeste stoffen niet, maar watermoleculen wél door heen kunnen. De concentratie oplosbare stoffen in cellen komt overeen met 0,9 (massa) % NaCl (9 g NaCl per kg oplosmiddel). Dit wordt een fysiologische zoutoplossing genoemd. Wat gebeurt er nu als een bloedcel terechtkomt in een omgeving met een andere concentratie van oplosbare stoffen? Bekijk figuur 3. Er kan sprake zijn van een hypotone oplossing of een hypertone oplossing. De sterkste oplossing, met de hoogste concentratie van de opgeloste stof, heet **hypertoon**. De zwakste oplossing **hypotoon**. Men spreekt van een **isotonische oplossing** als de concentratie aan beide kanten van het membraan gelijk is.

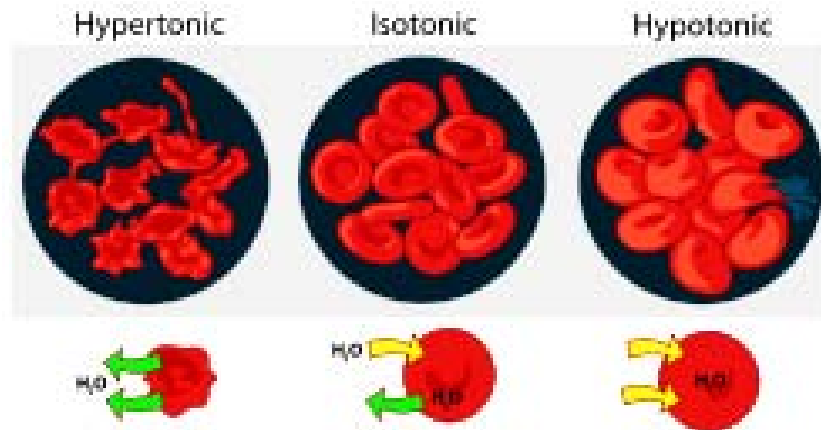


Figuur 3: waterverplaatsing van een hypotone oplossing naar een hypertone oplossing. Bron: <http://www.fontys.nl>

9. Vraag

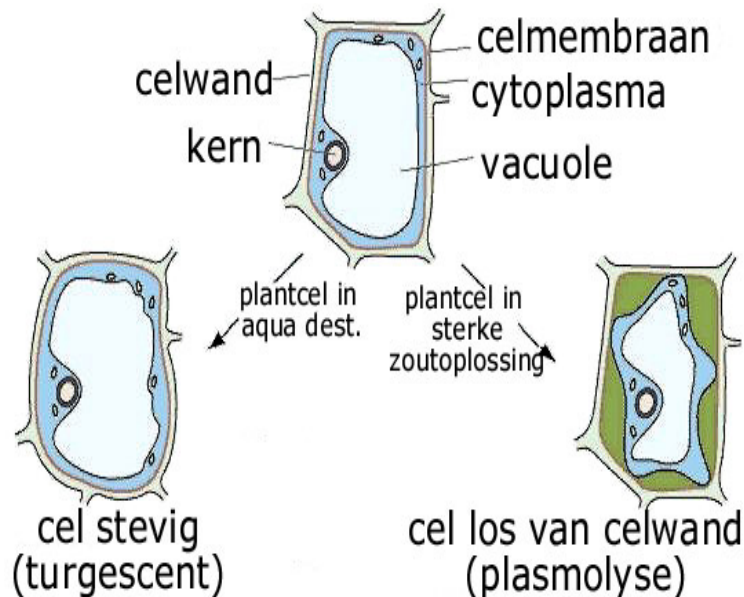
- Is een oplossing van één theelepeltje suiker(sacharose) in een lauwe kop thee hypotonisch of hypertonisch ten opzichte van de celinhoud van de slijmvliescellen in je keelholte, met een deeltjesconcentratie die gelijk is aan fysiologisch zout? Bereken eerst de concentraties in mol per liter en bedenk dat het hier gaat om het aantal opgeloste deeltjes in de oplossing. (We nemen aan dat de temperatuur van de thee ongeveer gelijk is aan de lichaamstemperatuur.)

- b. Bekijk de plaatjes in figuur 4 en leg uit dat bloedcellen krimpen en verschrompelen in een hypertoonische omgeving en juist opzwellen en barsten in een hypotonische omgeving.



Figuur 4: bloedcellen in verschillende omgevingen. Bron: <http://www.wikipedia.org>

Osmose bij plantencellen



Figuur 5: plantencel in verschillende omgevingen. Bron: <http://www.fontys.nl>

Een plantencel is omgeven door, van binnenuit gezien, eerst een celmembraan en dan een celwand. De celwand laat alle stoffen door. De vloeistof die opgesloten zit binnen het celmembraan heeft een hogere concentratie aan opgeloste stoffen dan de vloeistof buiten het celmembraan. Vanwege de osmose gaat er water, via het celmembraan, de

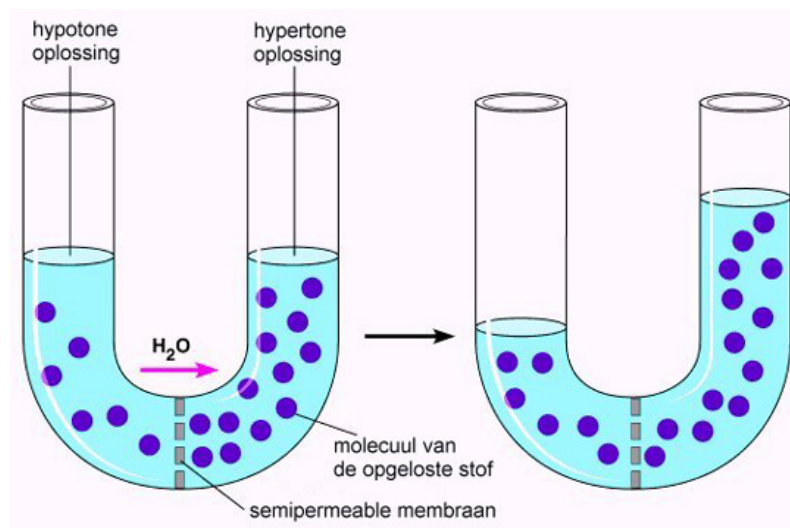
cel in. De cel zwelt op. Dit gaat door totdat de druk van het water tegen de celwand net zo groot is als de tegendruk die de elastische celwand levert. De druk die ontstaat doordat er water de cel binnenkomt kan behoorlijk groot worden, zoals je zelf verderop zult meten en berekenen. Het verschijnsel lijkt op een opgepompte binnenband van een fiets die tegen de buitenband aandrukt. Het heet in de biologie **turgor**. Turgor geeft planten stevigheid en kan dus bestaan vanwege osmose. Osmose is dus belangrijk voor planten.

10. Vraag

In figuur 5 is ook een cel weergegeven waarbij de cel losgekomen is van de celwand. Dat heet **plasmolyse**. Leg uit hoe een plantcel kan plasmolyseren als hij in een sterke zoutoplossing wordt gelegd.

Osmotische druk

Zoals al eerder vermeld ontstaat er bij osmose een druk. In figuur 6 wordt duidelijk hoe deze druk ontstaat.



Figuur 6: ontstaan van osmotische druk. Bron: <http://www.fontys.nl>

Vanwege de osmose stroomt er water naar de rechterkant, zodat concentratieverschillen kleiner worden. Het water komt daardoor rechts hoger te staan dan links. De extra kolom water rechts oefent een druk uit.

De osmotische druk kun je meten met een osmometer, ►URL6. In experiment 11 gebruiken we een andere manier om deze druk te meten.

2. Achtergrondinformatie: osmotische druk berekenen.

De osmotische druk π voor verdunde oplossingen bereken je met:

$$\Pi = M \cdot R \cdot T \quad (1)$$

waarin:

- π = de druk in Pascal (Pa of Nm^{-2})
- M = de concentratie van de oplossing (of het concentratieverschil), gegeven in mol per kubieke meter (molm^{-3}). Het doet er hierbij niet toe wat er is opgelost, wel is het aantal opgeloste deeltjes belangrijk.
- R = de gasconstante ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- T = de absolute temperatuur in kelvin (K).

Voor het berekenen van de druk die hoort bij de hoogte van de waterkolom in de stijgbuis heb je formule (2) nodig:

$$p = \rho \cdot h \cdot g \quad (2)$$

waarin:

- p = de druk in Pascal (Pa)
- ρ = de dichtheid in kilogram per kubieke meter (kgm^{-3})
- h = de hoogte in meter (m)
- g = de valversnelling ($9,81\text{ms}^{-2}$).

11. Experiment: meten van de osmotische druk



Figuur 7: osmosekamer.

Inleiding

In dit experiment bepaal je de osmotische druk van een oplossing van PEG4000 (PolyEthyleenGlycol met $M=4000$) in water ten opzichte van demiwater. We gebruiken een opstelling met een osmosekamer in twee delen, van elkaar gescheiden door een nierdialysemembraan (zie afbeelding 7).

De poriën in het nierdialysemembraan zijn zo groot dat alleen stoffen met grote moleculen er niet doorheen gaan.

Voor het optreden van osmose is dus een stof nodig met zeer grote moleculen. PEG4000 is zo'n stof.

Wees voorzichtig met PEG. De stof is giftig.

Vanwege de osmose zal water zich, via het membraan, naar het gedeelte met de PEG-oplossing verplaatsen.

Op dit gedeelte wordt een glazen stijgbuis van 40 cm lengte geplaatst. Het deel met demiwater kan open blijven of ook voorzien worden van een stijgbuis.

Het hoogteverschil tussen het vloeistofniveau van het ene en het andere deel is een maat voor de osmotische druk van de oplossing.



Figuur 8: osmosekamer met stijgbuis.

Uitvoering

Bevochtig het membraan en vet de rand in. Breng dan zorgvuldig het membraan aan tussen de beide zijden van de osmosekamer.

Vul één kant met demiwater en de andere kant met een oplossing van 0,5 g PEG4000/100 mL. Breng de stijgbuis aan. Plaats een schaalverdeling achter de stijgbuis.

Opdrachten

- Meet elke dag de hoogte van de waterkolom in de stijgbuis in mm, vanaf dag 0 totdat de evenwichtstand is bereikt. Dat kan wel 30 dagen duren (bij 20°C).
- Bereken bij de gegeven concentratie en met de formules uit informatieblok 2 de theoretische waarde van de osmotische druk van de oplossing.
- Bereken nu welke theoretische hoogte in de stijgbuis (cm) hoort bij de theoretische waarde van de osmotische druk die je bij (b) berekend hebt.
- Verklaar een eventueel verschil tussen de experimentele en de theoretische waarde van de hoogte.
- Noem, uitgaande van de gebruikte stoffen en concentratie, twee manieren om het evenwicht sneller te bereiken.

Zoals we al eerder zagen speelt osmose en dus ook osmotische druk een belangrijke rol in de biologie. Je kunt nu berekenen hoe groot de osmotische druk kan zijn in organismen.

12. Vraag

- Bereken de theoretische osmotische druk in Nm^{-2} van weefselvloeistof. Deze vloeistof heeft een concentratie die overeenkomt met een concentratie van 0,9 (massa) % NaCl. Let op: NaCl valt in oplossing uiteen in twee ionen! Neem als temperatuur 290 K.
- Welke hoogte van een waterkolom geeft dezelfde druk als deze “weefseldruk”? Bereken ook hoeveel keer hoger de druk in een cel is in vergelijking met de druk in je fietsband.

13. Opdracht

Verklaar dat er sequoia bomen kunnen bestaan die een hoogte van meer dan 100 meter bereiken. Kijk bijvoorbeeld op ►URL7.

Niet alleen in de natuur maar ook in de techniek speelt osmose een belangrijke rol.

“Blue energy” ontstaat als zoet water uit een rivier en zout zeewater zich aan beide zijden van een halfdoorlaatbaar membraan bevinden. Door osmose zal er water door het membraan gaan stromen. Deze stroming kan gebruikt worden voor energieopwekking.

14. Vraag

Hoe kan het dat er energie “vrijkomt” bij de menging van zoet en zout water?

Je hebt nu gezien welke grote effecten de verschijnselen diffusie en osmose hebben. Voor het bestaan van levende organismen zoals mensen, bloedcellen, plantcellen en bomen zijn deze verschijnselen onmisbaar. Ook het opwekken van energie blijkt mogelijk te zijn doordat er osmose plaatsvindt.

Diffusie en osmose worden beide veroorzaakt door verschillen die spontaan verdwijnen.

2.3 Samenvatting en portfolio

Warmte stroomt vanzelf van een plaats met een hoge temperatuur naar een plaats met lage temperatuur, totdat er geen temperatuurverschil meer is. Als we de temperatuurverschillen in stand willen houden of laten toenemen dan is daarvoor energie nodig.

Stoffen, waarvan de moleculen vrij kunnen bewegen, verspreiden zich vanzelf en verdelen zich gelijkmatig. Bestaande concentratieverschillen verdwijnen hierdoor. Ook hier is er energie nodig om concentratieverschillen in stand te houden of te vergroten.

Temperatuurverschillen en concentratieverschillen kunnen spontaan verdwijnen. Het verdwijnen van deze verschillen blijkt verbonden te kunnen worden met onder meer het opwekken van energie.

Cellen van organismen hebben membranen. Wil je een kunstmatige cel maken, dan zul je hem dus van membranen moeten voorzien. Bespreek met je groep de volgende vragen:

- Diffusie en osmose zijn onmisbaar voor levende organismen. Geef voorbeelden van levensprocessen waarbij diffusie en osmose een rol spelen.
- Is er ook een keerzijde aan diffusie en osmose?
- Waarom hebben cellen membranen nodig?

- Wat is het voordeel van een semipermeabel membraan?
- Welke functie(s) heeft een celmembraan?
- Wat is het verschil tussen een biologisch membraan en een semipermeabel membraan?
- Waaruit is een biologisch membraan opgebouwd?
- Wat is het verschil tussen prokaryoten (bacteriën) en eukaryoten (schimmels, planten en dieren), als je let op de membranen binnen de cel.
- Stel dat jij een kunstmatige cel zou maken, wordt het dan een prokaryoot of een eukaryoot?

Maak een samenhangend verslag van jullie bevindingen en bewaar dat in je portfolio. Je hebt het naderhand nodig voor je eindopdracht.

In de volgende hoofdstukken gaan we op zoek naar een verklaring voor het verdwijnen van deze verschillen. Je zult zien wat entropie daarmee te maken heeft.

3 Entropie en waarschijnlijkheid



Figuur 9: Einstein en Bohr op de Solvay conferentie in 1930, gefotografeerd door Paul Ehrenfest.
Bron:

<http://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/Solvay/solvay.html>

"Een vooroordeel is moeilijker te splitsen dan een atoom."

Albert Einstein (1879-1955)

Voordat we toekomen aan de verklaring van verdwijnende verschillen moeten we eerst bestuderen hoe de wereld die je direct met je zintuigen of met meetinstrumenten waarneemt gekoppeld is aan de wereld van de moleculen: de **microwereld**. Er wordt een definitie van entropie gegeven die gebaseerd is op de microwereld.

Tot slot wordt onderzocht wat de grootte van entropie te maken heeft met de waarschijnlijkheid dat een bepaalde toestand in de direct waarneembare wereld optreedt.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- onderscheid maken tussen microtoestanden en een toestand uit de direct waarneembare wereld
- de formule $S = k \ln W$ uitleggen
- de waarschijnlijkheid van het optreden van een toestand in de direct waarneembare wereld in verband brengen met de grootte van de entropie.

3.1 Atomen en moleculen bestaan en bewegen

Lang geleden waren er al mensen die een idee hadden over de opbouw van stoffen. Het heeft echter tot rondom 1900 geduurd voordat de wetenschappers overtuigd waren van het bestaan van atomen.

3. Bron: "Over de natuur"

In de 4e eeuw voor Christus noemde Democritus de deeltjes waaruit stoffen zijn opgebouwd atomen. Dit woord is afgeleid van atomos dat ondeelbaar betekent.

Lucretius (overleden rondom 50 voor Christus) schreef het leerdicht "De rerum natura", letterlijk vertaald "Over de natuur der dingen", in het Nederlands bekend als "Over de natuur".

Uit dit boek komt onderstaand gedeelte:

"Ook worden kleren die hangen op brandingbrekende kusten vochtig en drogen, wanneer zij in 't zonlicht te bleken gelegd zijn."

*Toch is het nimmer te zien hoe het vocht van het water er in komt noch hoe het vlucht voor de hitte. En dus moet in heel kleine stofjes, door onze ogen onmogelijk te zien, het vocht zich verspreiden.
Ja, als het zonnejaar ook ontelbare malen terugkomt,
wordt aan de vinger een ring aan de binnenkant dun door het dragen.
Droppelenval holt een steen uit; de kromme ijzeren ploegschaar
neemt in het bouwland ook heimelijk af en hardstenen straten
zien wij door 't lopen der voetgangers slijten.”*

Bron: Lucretius, Over de natuur, Uitgeverij Ambo bv, Athenaeum-Polak & Van Genneep, Amsterdam, 1984.

15. Vraag

Noem nog twee andere voorbeelden van materiaal dat lijkt te verdwijnen.

Atomen en moleculen

Aristoteles (384 - 322 voor Christus) vroeg zich af hoe het mogelijk was dat atomen bewegen. In de middeleeuwen raakte het atoomidee op de achtergrond: het feit dat atomen bewegen - zonder ingrijpen van een God - sprak niet aan.

De alchemisten ontdekten dat metalen, zoals bijvoorbeeld koper, niet te veranderen zijn in andere metalen. De chemici kregen een idee van het bestaan van elementen. Elke zuivere stof bleek opgebouwd te zijn uit één bepaald soort deeltjes. Pas rond 1900 wist de natuurkundige Max Planck (1858-1947) zichzelf en andere wetenschappers te overtuigen dat atomen echt bestaan.

Jij hebt geleerd dat alle materie is opgebouwd uit moleculen en dat moleculen uit één of meerdere atomen bestaan. Moleculen zijn te klein om met het blote oog te zien, maar toch is het begrip molecuul binnen de wetenschap door iedereen aanvaard.

Voor de eenvoud zullen we vanaf nu alleen nog praten over moleculen (en niet meer over atomen).

16. Vraag

Bedenk een manier om bij benadering te berekenen uit hoeveel moleculen jij bestaat. Neem als vereenvoudiging aan dat je lichaam volledig uit water bestaat.

In hoofdstuk 2 zagen we al dat moleculen in gassen of in oplossing in beweging zijn. De geur van deodorant blijkt zich te verspreiden: de moleculen die bij de geur horen verplaatsen zich over een grote afstand. Rudolf Clausius berekende de gemiddelde snelheid van de atomen: enkele honderden meters per seconde.

4. Achtergrondinformatie: Clausius

Rudolf Clausius (1822-1888) was een Duitse natuur- en wiskundige. Zijn bekendste artikel is “*Über die bewegende Kraft der Wärme*”. Daarmee legde hij de basis voor de tweede wet van de thermodynamica. In 1865 voerde hij het begrip “entropie” in. Daarvoor gebruikte hij de letter S. Dat was omdat de letters P, Q, R, T en U al in gebruik waren en Clausius een letter zocht “in de omgeving van” deze letters.

17. Vraag

Bereken hoe lang het, volgens Clausius, duurt voordat een molecuul - met een snelheid van 300m/s - van de ene kant van de tafel naar de andere kant van de tafel is gekomen. Neem voor de lengte van de tafel 3,0 m. Ga na of dit een redelijke uitkomst is.

Bij het antwoord op vraag 17 heb je gezien dat de aanpak van Clausius niet helemaal juist was, omdat de moleculen voortdurend in beweging zijn en daardoor met elkaar botsen.

In paragraaf 3.2 gaan we onderzoeken wat het verband is tussen de temperatuur en de snelheid van de moleculen.

3.2 Microwereld en macrowereld

In het vervolg gebruiken we vaak de termen macrowereld en microwereld. De **macrowereld** is de wereld zoals wij die met onze zintuigen of met meetinstrumenten waarnemen. Meestal besef je niet dat de wereld van het “grote” opgebouwd is uit vele, kleine moleculen. De wereld op het niveau van de moleculen is de **microwereld**.

Hier gaan we onderzoeken hoe verschijnselen in de macrowereld samenhangen met processen in de microwereld. We zullen daarbij ontdekken dat entropie een grootheid is die te maken heeft met waarschijnlijkheid.

De meeste grootheden kun je met alledaagse meetinstrumenten meten, zoals temperatuur met een thermometer. Je hoeft niet te weten dat een gas bestaat uit moleculen om over temperatuur te kunnen spreken. Maar om een grootheid als temperatuur te doorgronden moeten we ons verdiepen in de wereld van de moleculen; de microwereld. Hiervoor bestuderen we eerst een model van een ideaal gas.

Model van ideaal gas

Het is mogelijk om - in gedachten - een model van een gas te maken. De moleculen worden voorgesteld door kleine harde bolletjes zonder afmetingen. Verder neem je aan dat de bolletjes geen krachten op elkaar uit oefenen: ze trekken elkaar niet aan en ze stoten elkaar niet af. De

moleculen bewegen en botsen tegen elkaar en af en toe tegen een wand. Ook neem je aan dat bij deze botsingen geen energie “verloren” gaat: de snelheid voor en na de botsing is hetzelfde. Ook bij botsingen tussen de moleculen gaat er geen energie verloren. Het gas dat bij dit model hoort heet ideaal: in de praktijk kloppen de meeste aannames niet, maar toch levert dit model al verklaringen op voor direct waarneembare verschijnselen ten gevolge van de beweging van moleculen.

Wat gebeurt er nu als je energie in de vorm van warmte gaat toevoeren aan een ideaal gas?

Energie blijft behouden. Energie kan hoogstens van vorm, van soort veranderen. De warmte, een vorm van energie, die toegevoerd wordt kan alleen maar omgezet worden in de kinetische energie van de moleculen: ze gaan sneller bewegen.

(Hierbij is aangenomen dat er geen sprake is van een faseovergang.)

Het verband tussen warmte en beweging van deeltjes gaan we bestuderen in het volgende model.

18. Opdracht

Ga naar ►URL8.

1. Kies bij “Constant Parameter” none
2. Kies bij “Gas in Pump” Heavy Species
3. Zet bij “Gas in chamber” het aantal bij Heavy Species op 200
4. Zet “Gravity” op 0
5. Vink bij “Tools and Options” “Energy histograms” en “Speciesinformation” aan.

Bekijk de histogrammen en de “speciesinformation” voor de “Heavy Species”.

1. Kies bij “Gas in Pump” Light Species
2. Zet bij “Gas in chamber” het aantal bij Light Species op 200.

Bekijk de histogrammen en de “speciesinformation” voor de “Light Species”.

- a. Wat kun je nu zeggen over de gemiddelde snelheid van de lichte deeltjes vergeleken met die van de zware deeltjes? Leid dit af met de formule voor de kinetische energie of bewegingsenergie.
- b. Voer nu warmte toe door bij “Heat Control” het pijltje naar boven te verplaatsen en vast te houden. Bij welke druk schiet de zuiger van het vat af?

- c. Wat zie je met de grootte van de gemiddelde kinetische energie gebeuren als de temperatuur stijgt? Waarom?

19. Keuzeopdracht: zelf een model van een gas(mengsel) maken

Je kunt ook zelf een eenvoudig model van een gas of een gasmengsel maken met behulp van fietskogeltjes. Ga naar ►URL9 en ►URL10 en zoek naar: “Aardige proefjes, fietskogeltjesgas”.



Figuur 10: Lysanne Smit van het St. Michaëlcollege te Zaandam demonstreert het model met fietskogeltjes.

In vraag 18c heb je gezien dat de temperatuur recht evenredig is met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen. Door een thermometer te gebruiken bepaal je niet de snelheid van elk molecuul afzonderlijk, maar bepaal je eigenlijk een gemiddelde van hun energie. Voor druk geldt hetzelfde. Doordat de moleculen tegen een wand botsen, ontstaat er een druk op de wand. Met het model voor een ideaal gas is te begrijpen dat de grootte druk gekoppeld is aan de snelheid van de moleculen. De grootte druk kun je in de macrowereld meten met een manometer.

20. Vraag

De stroomsterkte en de massa zijn voorbeelden van grootheden die ook te meten zijn in de macrowereld. Geef aan waardoor deze op microniveau worden bepaald.

3.3 Microtoestanden en macrotoestanden

Uit paragraaf 3.2 blijkt dat een verzameling moleculen een bepaalde temperatuur kan hebben die je met een thermometer kan bepalen. Als je naar de moleculen kijkt, dan zijn de moleculen in een gas voortdurend in beweging. Alle moleculen veranderen voortdurend van plaats. Op microniveau is de toestand dus nooit hetzelfde en toch meet je steeds dezelfde temperatuur. Bij een bepaalde temperatuur zijn dus op microniveau heel veel verdelingen van moleculen mogelijk. Er wordt gesproken over **microtoestanden** (verdelingen van moleculen in een gas) die horen bij één **macrotoestand** (gas met een bepaalde temperatuur). Om een idee te krijgen van micro- en macrotoestanden kijken we eerst naar het kaartspel. Wat is een microtoestand, wat is een macrotoestand? Het voorbeeld van het kaartspel wordt gebruikt om na te denken over microtoestanden die horen bij een bepaalde macrotoestand: macro en micro moet je bij het kaartspel niet letterlijk opvatten als groot en klein. Om een idee te krijgen twee voorbeelden.

Voorbeeld 1

Koop je een spel kaarten dan liggen ze op kleur en vaste volgorde. Dit is een duidelijke onderscheidbare macrotoestand: “geordend spel kaarten”. Nu worden de kaarten geschud. De macrotoestand die hierbij hoort is

“ongeordend spel kaarten”. De kaarten worden weer geschud. Er is verschil tussen de volgorde van de kaarten na de eerste keer schudden en de tweede keer schudden, maar de macrotoestand blijft “geschud spel kaarten”. Er horen dus veel microtoestanden bij de macrotoestand “ongeschud spel kaarten”, terwijl bij de macrotoestand “geordend spel kaarten” slechts één microtoestand hoort. Anders gezegd: de macrotoestand “ongeschud spel kaarten” kun je maar op één manier “maken”. De macrotoestand “geschud spel kaarten” kun je echter op heel veel manieren “maken”.

Merk op dat de macrotoestand “ongeschud spel kaarten” veel onwaarschijnlijker is dan de macrotoestand “geschud spel kaarten”.

Voorbeeld 2

Bij poker krijgen de spelers vijf kaarten. Een serie kaarten in de volgorde aas, koning, vrouw, boer en 10 van dezelfde kleur, een “Royal flush”, is veel waard. Een “Royal flush” is een mogelijke macrotoestand. Er zijn



Figuur 11: royal flush. Bron: <http://www.wikimedia.org>

verschillende mogelijkheden om deze macrotoestand te realiseren. Maar er zijn veel meer mogelijkheden, microtoestanden dus, om de macrotoestand van “niet-Royal flush” te realiseren.

Bij een “niet-Royal flush” horen veel meer microtoestanden dan bij een “Royal flush”.

Er geldt: als er meer microtoestanden horen bij een bepaalde macrotoestand is de kans dat deze macrotoestand optreedt groter. Anders gezegd de kans op een geordende set kaarten een “Royal flush” is kleiner dan de kans op een niet geordende set kaarten: een “niet-Royal flush”.

21. Vraag

- Bereken het aantal microtoestanden dat hoort bij de macrotoestand “5 willekeurige kaarten”.
- Bereken het aantal microtoestanden dat hoort bij de macrotoestand “Royal flush”.
- Bereken nu de kans op “Royal flush”.

Microtoestanden bij een macrotoestand

5. Achtergrondinformatie: Boltzmann

Ludwig Boltzmann werd op 29 februari 1844 geboren in Wenen. Toen hij 25 was werd hij professor in de theoretische natuurkunde in Graz, Oostenrijk. In 1873 keerde hij terug naar Wenen en werd daar hoogleraar wiskunde.

In 1905 reisde Boltzmann naar Berkeley in de Verenigde Staten. De colleges die hij daar gaf werden druk bezocht. Zijn inzicht in het verband tussen entropie en waarschijnlijkheid werd algemeen gezien als een enorme prestatie binnen de theoretische natuurkunde.



Figuur 12: Boltzmann.
Bron:
<http://www.wikipedia.org>

De natuurkundige Ludwig Boltzmann (1844-1906) wilde begrijpen hoe direct waarneembare en meetbare verschijnselen uit de macrowereld zijn te verklaren uit het gedrag van moleculen in de microwereld.

Hij begon met een model van zeer veel botsende gas-moleculen. De moleculen in zijn model gedragen zich volgens de wetten van de klassieke mechanica.

Als je echter de positie en snelheid van elk molecuul moet bijhouden in het microscopische model, dan moet je, bij 1 mol van een gas, van zo'n 10^{23} deeltjes de positie en snelheid meenemen in je berekening. Dit lukt niet. Er moest dus een andere manier gevonden worden om grootheden te koppelen aan de daarbij behorende microtoestanden.

Als je kijkt naar een gas is een macrotoestand niet een bepaalde combinatie van kaarten maar een toestand van een gas waarbij bepaalde waarden van druk, temperatuur en volume horen. Boltzmann ziet in dat er bij één macrotoestand onnoemelijk veel microtoestanden horen. Verwissel je twee moleculen van plaats dan zal dit voor degene die de temperatuur van het gas meet niet merkbaar zijn: beide microtoestanden behoren bij dezelfde macrotoestand. Er zijn dus heel veel manieren om met de beschikbare moleculen dezelfde macrotoestand te maken.

Bovendien zag Boltzmann in dat hoe groter het aantal microtoestanden dat hoort bij een bepaalde macrotoestand is, hoe waarschijnlijker het is dat deze macrotoestand optreedt. Net zo als bij de macrotoestand "niet-Royal flush" en "Royal flush".

Om te bepalen hoe waarschijnlijk een bepaalde macrotoestand is, moet je dus het aantal microtoestanden 'tellen', dat bij deze macrotoestand hoort. De zoektocht van Boltzmann leidde uiteindelijk tot het inzicht dat door het tellen van het aantal microtoestanden, dat hoort bij een bepaalde macrotoestand, de waarschijnlijkheid dat die macrotoestand optreedt bepaald kan worden. **Entropie** is een maat voor deze waarschijnlijkheid en kan dus gekoppeld worden aan het aantal mogelijke microtoestanden. Dit leidt tot een formule voor entropie vanuit de microwereld.

Bedenk dat de grootheid entropie al gebruikt werd voordat Boltzmann deze invulling gaf aan het begrip entropie. Entropie werd eerst gekoppeld aan macroscopische grootheden als warmte en temperatuur. Dit komt nog uitvoerig aan de orde in de hoofdstukken 5, 6 en 7.

3.4 Formule voor entropie

Aantal microtoestanden W

Voor een bepaalde hoeveelheid gas in een vat beschouwde Boltzmann het aantal microtoestanden behorend bij een zekere macrotoestand. Hij noemde dit aantal W . Als een systeem in een andere macrotoestand terechtkomt dan verandert ook het aantal microtoestanden en dus W . Als bijvoorbeeld het volume toeneemt dan neemt ook het aantal microtoestanden toe. Dit komt omdat na uitzetting, waarbij het vat in alle richtingen bijvoorbeeld twee keer zo groot wordt, de coördinaten van de plaats van een molecuul veel meer waarden kunnen hebben. Aan dit getal W , het aantal microtoestanden, wordt de grootte entropie gekoppeld.

Zoals je eerder hebt gelezen, wordt voor de grootte entropie de letter S gebruikt.

Hieronder wordt eerst de formule voor S gegeven, daarna wordt deze per onderdeel, nader bekeken.

Formule voor S

De formule om de grootte S te berekenen is als volgt:

$$S = k \ln W \quad (3)$$

waarin:

- S = de entropie in joule per kelvin (JK^{-1})
- W = het aantal microtoestanden
- k = de constante van Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

De constante van Boltzmann

Deze constante, k , is gelijk aan R/N_A . Deze constante bereken je dus met de gasconstante R zoals die voorkomt in de gaswet $pV = RT$. De gasconstante R hoort dus bij macroscopische grootheden.

N_A is de **constante van Avogadro**, het aantal moleculen dat zich bij normale omstandigheden in een gas met volume van $22,4 \text{ dm}^3$ bevindt. Dit getal hoort dus duidelijk bij de microwereld waar op moleculair niveau wordt gewerkt.

De constante van Boltzmann is dus een mix van macro en micro. Je zou kunnen zeggen dat door formule (3) de macro- en de microwereld gekoppeld worden.

22. Vraag

Zoek R en N_A op en controleer daarmee de waarde die de constante van Boltzmann heeft.

ln W

Boltzmann stierf in 1906 en het is niet zeker dat hij ooit de bovenstaande formule van S in deze vorm zag. In 1906 verscheen de formule voor het eerst, in een boek dat door Planck (1858 - 1947) was geschreven, als $S = k_B \ln W$. Planck noemde R/N_A de constante van Boltzmann. De formule is bijna op deze manier ook op de grafsteen van Boltzmann terechtgekomen.

23. Opdracht

Zoek op internet hoe de formule op de grafsteen van Boltzmann staat.

24. Vraag

Wat is verband tussen log en ln? Maakt dit verschil echt iets uit bij het berekenen van S ? Leg uit.

De logaritme verschijnt omdat S , bepaald in de direct waarneembare wereld, een grootheid is die opgeteld moet worden. Als je de entropie S_A van een gas in ruimte A weet en de entropie S_B van een gas in ruimte B weet dan geldt voor de S van het gas in de samengevoegde ruimte:

$$S = S_A + S_B$$

Zoals je al zag heeft de grootheid entropie te maken met waarschijnlijkheid, met kans dus. Als je naar kansen kijkt dan weet je dat je die moet vermenigvuldigen. Als je dus van de microwereld naar de macrowereld wil, dan moet je van “vermenigvuldigen” naar “optellen”. Het nemen van een logaritme maakt inderdaad van vermenigvuldigen optellen. Er geldt namelijk:

$$\ln(N_1 \cdot N_2) = \ln N_1 + \ln N_2$$

Wat is de betekenis van formule (3)?

Naast het feit dat je met formule (3) berekeningen kan uitvoeren, heeft deze formule grote invloed gehad op de ontwikkeling van de natuurkunde. Het bijzondere van deze definitie van entropie en het overige werk van Boltzmann is namelijk dat het gebaseerd is op statistiek. Om het gedrag van een systeem in de direct waarneembare wereld te beschrijven hoef je niet precies alle eigenschappen te kennen van de afzonderlijke deeltjes of moleculen die het systeem vormen.

Bijvoorbeeld voor het bepalen van de temperatuur hoef je niet precies van elk deeltje afzonderlijk de snelheid te weten. Door een groot aantal deeltjes te beschouwen kun je inderdaad spreken van een soort gemiddelde snelheid. Het is als kop of munt gooien met een munt. Bij vier keer gooien zal het aantal worpen met kop vaak niet gelijk zijn aan het aantal worpen met munt. Maar als je 10000 keer gooit dan zal de verhouding tussen de aantallen kop en munt naderen tot 1. Voor grote aantallen deeltjes of voor veel worpen kun je spreken van een gemiddelde kans of van een gemiddelde waarde van een grootheid.

Het is verrassend om te zien dat je door het “tellen” van het aantal microtoestanden een uitspraak kunt doen over de waarde van een grootheid.

Vele natuurkundigen uit de tijd van Boltzmann hadden dan ook grote bezwaren tegen deze manier van werken; zij vonden dat alles exact berekend moest worden.

Waarschijnlijkheid

De formule zegt ook iets over *waarschijnlijkheid*. Er geldt dat bij een macrotoestand met een grotere waarde voor S meer microtoestanden horen en dat deze toestand dus waarschijnlijker is. Dus: hoe groter S van een toestand hoe groter de waarschijnlijkheid dat die toestand optreedt.

3.5 Terug naar hoofdstuk 2

We komen nu weer terug op de vragen van hoofdstuk 2.

We kunnen nu verklaren dat stoffen, waarvan de moleculen zich kunnen verplaatsen, zich spontaan verspreiden. Voor de verklaring dat warmte zich, bij spontane processen, alleen verplaatst van hoge naar lage temperaturen is de bovenstaande formule voor S minder geschikt. Die verklaring is beter te geven met de formule voor de entropie die gebaseerd is op macroscopische grootheden. Dit komt aan de orde in hoofdstuk 5.

25. Vraag

- Leg uit met gebruik van de termen microtoestand en waarschijnlijkheid waarom de deodorant zich spontaan verspreidt.
- Leg uit dat de macrotoestand “inkt geconcentreerd in druppel” veel minder waarschijnlijk is dan de macrotoestand “inkt verspreid in water”. Vergelijk de entropie van de beide macrotoestanden. Welke is groter?

Het is nu ook duidelijk waarom de moleculen van de inkt na verspreiding in het water niet meer allemaal precies terechtkomen op de plaats waar ze zich oorspronkelijk in de druppel, bevonden. Nadat de druppel in het water is gevallen kunnen de inktmoleculen zich vrij door het water bewegen. De situatie waarbij alle inktmoleculen zich weer verzamelen op de plaats van de druppel is zeer, zeer onwaarschijnlijk en treedt dus niet op.

Naast de onwaarschijnlijkheid is er geen enkele reden te geven waarom de inktmoleculen zich nooit meer verzamelen op hun oorspronkelijke plaats. Entropie en waarschijnlijkheid bepalen dus dit soort verschijnselen.

3.6 Samenvatting en portfolio

Een macrotoestand met een grote entropie (veel microtoestanden) is waarschijnlijker dan een macrotoestand met een kleine entropie (weinig microtoestanden).

In de portfolio-opdracht van hoofdstuk 2 heb je gezien, dat membranen kenmerkend zijn voor cellen. Een ander kenmerk van een cel is de aanwezigheid van organische verbindingen, zoals koolhydraten, vetten, eiwitten en nucleïnezuren. Wil je zelf een levende cel maken, dan zul je deze stoffen moeten fabriceren uit hun bestanddelen, de monomeren. Voor de koolhydraten bijvoorbeeld zijn dat de monosachariden en voor de eiwitten de aminozuren. En deze monomeren moeten op hun beurt geproduceerd worden vanuit anorganische stoffen. Stanley Miller en Harold Urey deden in 1953 een experiment waarmee ze wilden nagaan of in de oertijd organische stoffen spontaan uit anorganische konden zijn ontstaan. Zoek het experiment op op internet en bespreek met je groep de volgende vragen:

- Welke stoffen gebruikten Miller en Urey voor hun experiment?
- Is de entropie-formule $S = k \ln W$ van toepassing bij hun proefopstelling?
- Welke stoffen toonden zij aan na afloop van het experiment?
- Neemt het aantal microtoestanden (W) toe of af tijdens het experiment of blijft het gelijk?
- Wat gebeurt er met de entropie (S) tijdens het experiment?
- Welke conclusies kun je trekken?

Noteer jullie bevindingen in je portfolio en bewaar ze voor de eindopdracht.

In hoofdstuk 4 gaan we opnieuw terug naar de vragen uit hoofdstuk 2, namelijk de verklaring van de diffusie van gassen met behulp van entropie. Met een berekening gebaseerd op de formule voor entropie wordt aangetoond dat de toestand waarbij alle moleculen van een gas in een klein gebiedje van een vat bij elkaar zitten zeer veel onwaarschijnlijker is dan een gas waarbij de moleculen gelijk verdeeld zijn over het hele vat.

4 Entropie op microniveau

“Toeval is logisch”

Johan Cruijff

In dit hoofdstuk wordt opnieuw naar microtoestanden gekeken. Het aantal microtoestanden wordt berekend voor de macrotoestand waarbij moleculen zich in een klein gedeelte van een vat bevinden. Daarbij wordt duidelijk dat dit een zeer onwaarschijnlijke situatie is: de waarschijnlijkheid dat de moleculen zich verspreiden over het hele vat blijkt veel groter te zijn.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- aangeven hoe de waarschijnlijkheid is te berekenen van een toestand waarbij moleculen zich in een klein gedeelte van een vat bevinden
- met behulp van het entropiebegrip verklaren waarom concentratieverschillen spontaan verdwijnen (vraag uit hoofdstuk 2).

4.1 Berekening van S voor 4 moleculen

S is met de formule $S = k \ln W$ eenvoudig te berekenen voor kleine aantallen moleculen.

In de lessen van Rob Reijerkerk, een scheikundedocent die lessen over entropie heeft gemaakt, wordt het voorbeeld gegeven van vier moleculen die zich over twee bollen kunnen verdelen. In het begin zijn er twee bollen die allebei luchtledig zijn. In gedachten worden er nu vier moleculen over de twee bollen verdeeld. Als het molecuul in de rechter bol zit wordt dat aangegeven met R, in de linkerbol met L.

26. Vraag

a. Maak de tabel in figuur 13 af.

Verdeling macro	Microtoestanden	Aantal microtoestanden W
4 0	RRRR	1
3 1	LRRR RLRR RRLR RRRL	
2 2		

Figuur 13: aantal microtoestanden dat hoort bij een bepaalde macrotoestand.

- b. Bereken hoeveel microtoestanden er in totaal mogelijk zijn.
 - c. Hoe groot is de kans dat de microtoestand “RRRR” optreedt?
 - d. Bereken S behorend bij de toestand “RRRR” .
 - e. Bereken S voor de gelijkmatige verdeling.
- Bekijk nu de macrotoestand “verdeling van de moleculen is onbelangrijk” (Denk aan macrotoestand geschud stel kaarten, alle volgordes van kaarten “mogen”.)
- f. Bereken S behorend bij deze toestand.
 - g. Hoe groot is de kans dat deze toestand optreedt?

Als je nog eens naar opgave 26 kijkt dan zie je dat het aantal microtoestanden bij een bepaalde macrotoestand gelijk is aan de kans op een bepaalde microtoestand vermenigvuldigd met het totaal aantal microtoestanden:

Voor “RRRR” geldt $W = 1/16 \cdot 16 = 1$

Voor “gelijkmatige verdeling” geldt $W = 6/16 \cdot 16 = 6$

Voor “verdeling van de moleculen is onbelangrijk” geldt $W = 1 \cdot 16 = 16$.

De toestand “gelijkmatige verdeling” heeft het grootste aantal microtoestanden (afgezien van de macrotoestand “verdeling van de moleculen is onbelangrijk” waarbij alle microtoestanden die mogelijk zijn horen; er is dan echter geen sprake van een bepaalde duidelijk omschreven toestand) en heeft dus de grootste entropie en is het meest waarschijnlijk. Een toestand waarbij alle moleculen in één bol zitten heeft het kleinste aantal microtoestanden en de kleinste S en is het minst waarschijnlijk.

Bij het beantwoorden van vraag 26 heb je ook gezien dat S heel klein is. Dit komt omdat een aantal van 4 moleculen zeer, zeer weinig is. Bij een verzameling van 4 moleculen kun je niet echt van een gas spreken als je weet dat je al gauw met 10^{23} moleculen hebt te maken. Om werkelijk iets te kunnen zeggen over bijvoorbeeld de waarschijnlijkheid van “alle deodorant in één hoek van het lokaal” moet er een berekening gemaakt worden met een reëel aantal moleculen. Dit gebeurt in paragraaf 4.2.

4.2 Waarschijnlijkheid van moleculen op één plek

Als je in een groot leeg vat in één hoek van het vat een kleine hoeveelheid gas brengt en de moleculen zich vrij kunnen bewegen dan zal dit gas zich zeer snel over het hele vat verdelen totdat het hele vat gelijkmatig met gas is gevuld. Net zo als de deodorant zich over de hele ruimte verspreidt. Dit heeft alles te maken met waarschijnlijkheid: blijkbaar is de toestand “gelijkmatig verdeeld gas” veel waarschijnlijker dan “gas op één plaats”. Je kunt de vraag ook als volgt formuleren:

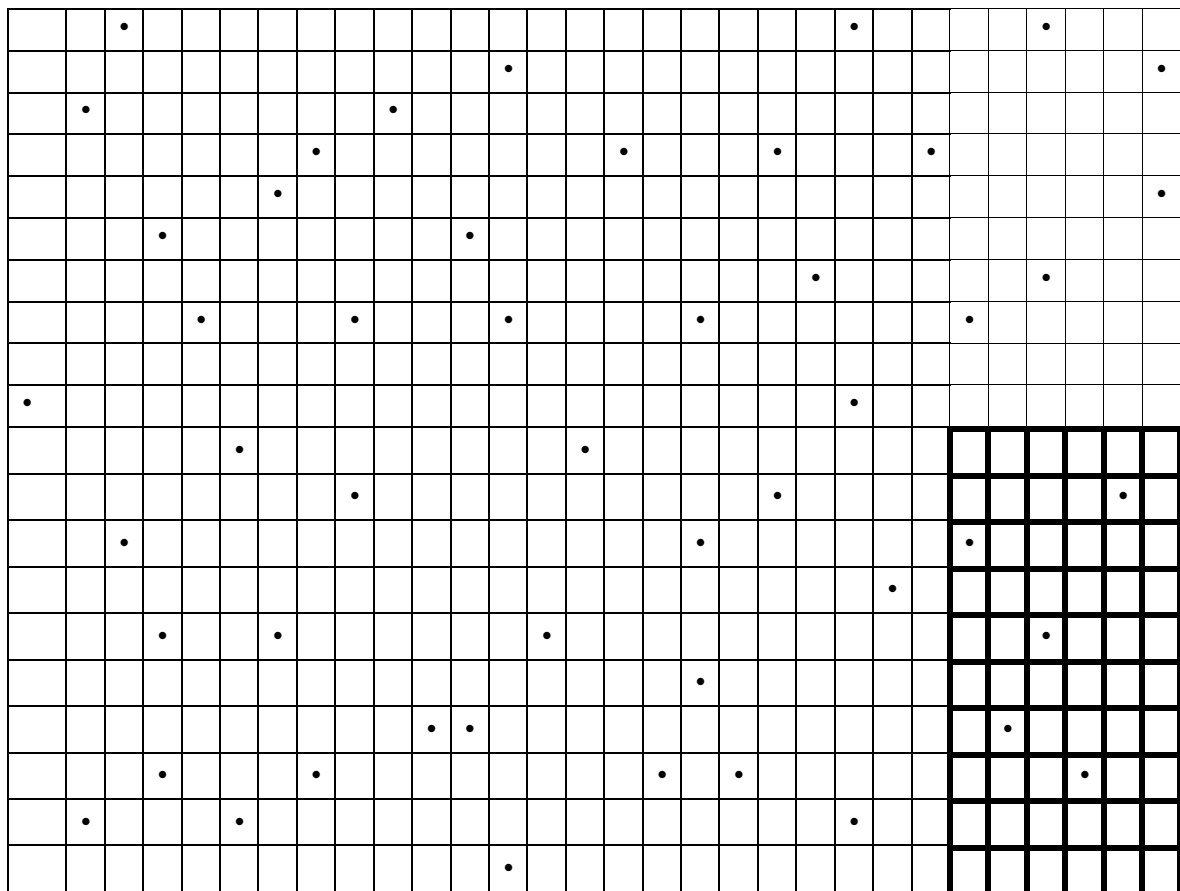
Is het waarschijnlijk dat moleculen, in een vat, zich spontaan naar een bepaalde, van te voren gekozen hoek van het vat gaan en dat de rest van het vat leeg is? Anders gezegd, is het waarschijnlijk, dus mogelijk, dat de deodorant zich vanzelf weer verzamelt op de plaats waar deze in de lucht is gespoten? Is het mogelijk dat er spontaan een ordening in een vat met moleculen of in de ruimte plaatsvindt?

Om deze vraag te beantwoorden moet er gekeken worden naar het aantal microtoestanden dat hoort bij de macrotoestand waarbij alle moleculen zich bijvoorbeeld in 1 cm^3 van het vat bevinden en de rest van het vat, met een grootte van 1 m^3 , leeg is.

Om het aantal microtoestanden te berekenen gebruiken we dezelfde methode als bij vraag 26. Het aantal microtoestanden dat hoort bij een bepaalde eindtoestand is gelijk aan de kans op deze microtoestand vermenigvuldigd met het totaal aantal mogelijke microtoestanden.

Berekening

Om de kans uit te rekenen nemen we eerst een vat met 600 cellen en 60 voorkeurcellen waar het gas zich bevindt. Zie figuur 14. De met dikke lijnen aangegeven rechter onderhoek, die 60 cellen groot is, stelt de vooraf gekozen hoek voor. Hierin bevinden zich dus de voorkeurcellen. In deze figuur is dus 1 op de 10 cellen voorkeurcel.



Figuur 14: 600 cellen en 60 voorkeurcellen. Naar een idee uit: *The Emperor's New Mind* door Roger Penrose, Vintage, 1990

In de tabel van figuur 15 is aangegeven hoe groot bij een

- bepaald aantal moleculen
- bepaald aantal cellen
- bepaald aantal voorkeurcellen

de kans is dat alle moleculen zich in het gebied van de voorkeurcellen bevinden.

Aantal moleculen	Aantal cellen	Aantal voorkeurcellen	Kans alle moleculen in voorkeurcellen	
1	10	1	1/10	Lees A
1	20	2	1/10	
1	groot	groot:10	1/10	
2	20	2	1/190	Lees B
2	100	10	1/110	
2	groot	groot:10	$1/100 = 1/10^2$	
3	30	3		Lees C
3	groot	groot:10		
m	groot	groot:10	$1/10^m$	
m	groot	$\text{groot:}10^6$	$1/10^{6m}$	Lees D

Figuur 15: kans alle moleculen in voorkeurcellen bij verschillend aantal moleculen.

Deel A

Als 1 op de 10 cellen voorkeurcel is en er is 1 molecuul dan is de kans 1/10 dat het molecuul in de voorkeurcel terechtkomt.

Deel B

Bij 2 moleculen en 20 cellen met 2 voorkeurcellen is voor het eerste molecuul de kans $2/20 = 1/10$ dat deze in een voorkeurcel komt. Dan blijven er nog 19 lege cellen over. Eén cel daarvan is een voorkeurcel. De kans dat het molecuul daarin terecht komt is dus 1/19.

De totale kans om de 2 moleculen in de 2 voorkeurcellen terug te vinden is $1/10 * 1/19 = 1/190$.

Doe je hetzelfde voor 2 moleculen en 100 cellen met 10 voorkeurcellen dan is de kans $1/10 * 9/99 = 1/110$. Als het aantal cellen toeneemt dan blijkt de kans steeds dichter in de buurt te komen van $1/100$, dus van 1 gedeeld door 10 tot de macht 2, bij 2 atomen.

Deel C

27. Vraag

- Bereken de kans dat 3 moleculen in 3 voorkeurcellen terechtkomen bij een totaal van 30 cellen.
- Kijk nog eens naar A en B en schrijf op hoe groot de kans zal zijn als het aantal cellen groot wordt.

Uit het antwoord van vraag 27 blijkt dat het onderstaande geldt:
In het algemeen zal bij veel cellen en bij m moleculen de kans steeds dichter in de buurt van $1/10^m$ komen met m het aantal moleculen en met 1 op de 10 cellen voorkeurcel.

Deel D

28. Vraag

Om uit te rekenen hoe groot de kans is dat alle moleculen in een hoek met een grootte van 1 cm^3 van een vat met een totale grootte van 1 m^3 terechtkomen moet eerst de verhouding tussen voorkeurcellen en het totaal aantal cellen bekend zijn. Bereken deze verhouding.

Bij het berekenen van de kans dat alle moleculen in 1 cm^3 terechtkomen, ontstaan er dus nu geen machten van 10 maar machten van 10^6 .
Bij veel moleculen zal de kans nu niet naderen tot $1/10^m$ maar tot $1/10^{6m}$.

Nu de echte getallen. In een ruimte van 1 m^3 bevinden zich bij normale omstandigheden zo'n 10^{25} moleculen. Dus m is 10^{25} en $6m$ is gelijk aan $6 * 10^{25}$.

De **kans** dat al deze moleculen zich in 1 cm^3 van de totale ruimte van 1 m^3 bevinden is, met $6m = 6 * 10^{25} = 60\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000$,

$$1 / 10^{6m} = 1 / 10^{60\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}$$

een onvoorstelbaar klein getal. Dit getal geeft de kans aan dat de moleculen bij toeval in de hoek ter grootte van 1 cm^3 terecht zouden komen. Jij en ik noemen deze kans 0.

Voor W , het aantal microtoestanden behorend bij “alle moleculen in 1 cm^3 ”, geldt dat W gelijk is aan de kans op “alle moleculen in 1 cm^3 ” vermenigvuldigd met het totale aantal microtoestanden.

De kans is, zoals hierboven berekend, gelijk aan 10^{-6m} . Voor het totale aantal mogelijke microtoestanden geldt dat dit gelijk is aan het aantal

microtoestanden dat hoort bij “verdeling is niet belangrijk”, dat aantal noemen we N . Want bij de macrotoestand “verdeling is niet belangrijk” komen alle microtoestanden voor: de moleculen mogen op alle mogelijke manieren verdeeld worden over het vat. Denk aan de macrotoestand “geschud spel kaarten” in hoofdstuk 3 of kijk nog eens naar vraag 26f.

Voor W , het aantal microtoestanden behorend bij de macrotoestand “alle moleculen in 1 cm^3 ” geldt dus:

$$W = 10^{-6m} \cdot N \quad \text{met} \quad m = 10^{25} \quad (4)$$

Je ziet dat het aantal microtoestanden behorend bij “alle moleculen in 1 cm^3 ” zeer klein is vergeleken met het totale aantal microtoestanden, N , dat mogelijk is. De entropie van deze toestand is dus ook veel kleiner.

Omdat nu het aantal microtoestanden bekend is bij de twee verdelingen kunnen we ook de bijbehorende entropieën berekenen. Het blijkt dat de entropie van “verdeling van de moleculen is onbelangrijk” 1900 JK^{-1} groter is dan die van “alle moleculen in 1 cm^3 ”.

29. Vraag

Bereken dit verschil. Gebruik daarbij dat $\ln a = 2,3 \log a$ en de rekenregels in wiskundeblok 6.

6. Wiskunde: rekenregels voor logaritmen

$$\ln a \cdot b = \ln a + \ln b$$

$$\ln a / b = \ln a - \ln b$$

$$\ln a^b = b \ln a$$

4.3 Samenvatting en portfolio

macrotoestand alles op één plaats

- S klein
- goed te voorspellen waar één molecuul zich bevindt
- weinig microtoestanden
- zeer onwaarschijnlijk.

macrotoestand alles gelijkmatig verdeeld

- S groot
- moeilijk te voorspellen waar één molecuul zich bevindt
- zeer veel microtoestanden
- zeer waarschijnlijk.

Figuur 16: samenvatting.

Via de definitie van entropie die gekoppeld is aan het aantal microtoestanden is nu, met een berekening, nogmaals duidelijk geworden

dat stoffen zich verspreiden en dat er daarom diffusie en osmose plaatsvindt.

De kans dat moleculen zich in een ruimte vanzelf groeperen binnen een specifiek gedeelte is praktisch nul. Door diffusie c.q. osmose nemen moleculen juist bezit van de gehele beschikbare ruimte en realiseren daarbij een maximum aan microtoestanden en bijgevolg een grote entropie.

En hoe zit dat met onze cel, die we aan het maken zijn? Miller en Urey begonnen hun experiment met eenvoudige stoffen als water, ammoniak, methaan en waterstof en noteerden na een week 11 van de 20 mogelijke aminozuren, diverse suikers, lipiden en ook bestanddelen van nucleotiden. De volgende stap in onze poging om leven te maken, is vanuit deze bouwstenen macromoleculen te maken.

Laten we ons richten op de aminozuren. Twee aminozuren vormen samen een dipeptide, een groot aantal aminozuren vormen een polypeptide en zijn het er nog meer, dan noemen we dat een proteïne of een eiwit. Dat er in een wereld waarin de moleculen zich spontaan verspreiden, überhaupt eiwitten worden gevormd uit losse aminozuren, mag een wonder heten. Maar het is nog sterker. Eiwitten hebben specifieke functies en zij kunnen die functies alleen maar uitoefenen, als ze een specifieke structuur hebben. Dat wil zeggen dat er niet één aminozuur verkeerd mag zitten. Zo bestaat het eiwit transthyretine (één van de schildklierhormonen) uit 127 aminozuren. Eén verkeerd aminozuur en je hebt een stofwisselingsziekte. De kans dat transthyretine spontaan uit zijn aminozuren gevormd wordt is praktisch nul (een Royal flush valt er volledig bij in het niet).

Bespreek met je groep de volgende vragen:

- Hoe (on)waarschijnlijk is het dat transthyretine spontaan uit zijn aminozuren wordt gevormd?
- Hoe komt het dat het toch op de juiste manier gevormd wordt?
- Is daarmee het probleem van de onwaarschijnlijkheid opgelost?
- Welke conclusies trek je uit dit voorbeeld ten aanzien van de maakbaarheid van een cel?

Noteer je bevindingen in je portfolio en bewaar ze voor de eindopdracht.

In hoofdstuk 5 wordt gekeken wat er over entropie te zeggen is als er in de macrowereld naar gekeken wordt.

5 Entropie op macroniveau

“In onze ogen, onze primitieve ogen, is niets aan het veranderen maar mochten we het (object) een miljard keer uitvergroot zien, dan zouden we zien dat het vanuit zijn eigen standpunt gezien continu aan het veranderen is: moleculen verlaten het oppervlak, moleculen komen terug.”

R.P. Feynmann, Lectures on Physics, chapter 1, p. 8.

In dit hoofdstuk komt de entropie opnieuw aan de orde maar nu op macroscopische wijze. Het zal blijken dat een *entropieverandering* te meten en te berekenen is door te kijken naar faseovergangen.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- aangeven waarop de definitie van entropie in de macrowereld gebaseerd is
- de verandering van de entropie berekenen bij een faseovergang.

5.1 Faseovergangen

Faseovergangen zijn interessant omdat er wel warmte wordt toegevoerd maar de temperatuur niet verandert. Er is een **smeltpunt** en een **kookpunt**. Tijdens de faseovergang verandert de temperatuur en dus de grootte van de kinetische energie van de atomen dus niet. Blijkbaar wordt nu de toegevoerde energie volledig gebruikt om de opbouw van de stof te veranderen. Pas als er zoveel warmte is toegevoerd dat de faseovergang heeft plaatsgevonden zal de temperatuur weer stijgen als er nog steeds warmte wordt toegevoerd.

De toegevoerde warmte noemen we ΔQ ; de Δ staat voor verandering, in dit geval toename. De Q staat voor warmte. In het vervolg van deze paragraaf worden de faseovergangen smelten en verdampen nader bekeken.

Verdampen

Ter inleiding enkele proefjes bij de faseovergang verdampen, de overgang van vloeistof naar gas.

30. Experiment: vier proefjes

- a. Doe een beetje ether op je vingertoppen. De ether verdampt. Wat voel je?

Hetzelfde voel je ook als je bezweet bent of als je nat uit het zwembad komt en in de wind staat: je koelt af.

- b. Omwikkel het uiteinde van een thermometer met een beetje watten en druppel daar enkele druppels ether op. Lees de thermometer tijdens het verdampen af. Wat neem je waar?

De verdampende vloeistof onttrekt blijkbaar warmte aan de directe omgeving. Er is dus energie (warmte) nodig om de ether van de vloeibare naar de gasfase over te laten gaan, terwijl de temperatuur van die stof zelf niet toeneemt! Je huid en je lichaam koelen echter wel af omdat de warmte, die nodig is voor het verdampen, er aan wordt onttrokken.

c. Neem een ongeglazuurde bloempot met een gat in de bodem en zet die ondersteboven over een met water gevuld glas op een bord. Zorg dat de pot nat is en giet water op het bord, zodat de pot water op kan blijven zuigen. Steek een thermometer, door het gat, in het glas met water. Zet het geheel in de wind.

- Wat verwacht je aangaande de temperatuur als je die langere tijd zou meten?

- Wat is daarvoor de verklaring?

d. Je gaat nu zelf de verdampingswarmte van water bepalen. Bedenk zelf een manier om de verdampingswarmte te bepalen in Jkg^{-1} of vraag aan je docent een practicumvoorschrift.

Verwerking van de gegevens

- Bereken met de door jou bepaalde waarde, in Jkg^{-1} de verdampingswarmte ΔQ per mol van water [Jmol^{-1}].
- Vergelijk nu de door jou berekende waarde van ΔQ per mol water met de waarde die je hiervoor vindt als je de gegevens uit Binas gebruikt.
- Probeer eventuele afwijkingen te verklaren.

In opdracht 31 ga je voor een aantal stoffen de verdampingswarmte en de waarde van het kookpunt, T_{kook} opzoeken en nader bekijken.

31. Opdracht

Zoek de grootte van de verdampingswarmte, ΔQ op van de onderstaande stoffen. Geef de waarden in Jkg^{-1} en in Jmol^{-1} . Zoek ook de waarde van het kookpunt, T_{kook} , op en geef de waarde in graden K.

Vul de waarden in de tabel van figuur 17 in.

Als je snel wil zien welke elementen bij welke temperatuur vast, vloeibaar of gas zijn kijk dan op ►URL11.

Voor het berekenen van de molaire massa zie ►URL12.

Stof	Verd.warmte ΔQ (Jkg^{-1}) $\cdot 10^6$	Verd.warmte ΔQ per mol (Jmol^{-1}) $\cdot 10^3$	T_{kook} (K)	$\Delta Q/T_{\text{kook}}$ ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ether				
ammoniak				
methaan				
neon				
argon				
koolstofmonoxide				
ozon				

Figuur 17: berekening van $\Delta Q/T_{\text{kook}}$ voor verschillende stoffen.

Maak na het invullen van de grafiek met Excel een grafiek van de verdampingswarmte per mol tegen de temperatuur van het kookpunt in K. Voeg een trendlijn toe. Wat is je conclusie?
Bereken ook nog $\Delta Q / T_{\text{kook}}$ en vul de waarden in.

Conclusie

De grootte $\Delta Q / T$ voor de overgang van vloeistof naar gas heeft voor verschillende stoffen min of meer dezelfde waarde.

32. Vraag

Bereken, met behulp van Binas, de grootte $\Delta Q / T_{\text{kook}}$ voor water. De grootte $\Delta Q / T_{\text{kook}}$ voor de stof water ligt hoger dan bij vergelijkbare andere stoffen. Water gedraagt zich afwijkend. Geef hiervoor een verklaring op basis van de bouw van een watermolecuul.

Smelten

33. Vraag

Om te controleren of iets dergelijks ook opgaat voor de overgang van de vaste fase naar de vloeibare fase moet ook de tabel van figuur 18 ingevuld worden. Het gaat nu om de smeltwarmte en het smeltpunt. Zoek de grootte van de smeltwarmte, ΔQ , op van de drie metalen platina, zink en wolfram. Geef de waarden in J kg^{-1} en in J mol^{-1} . Zoek ook de waarde van het smeltpunt op en geef de waarde in graden K. Vul de waarden in de tabel van figuur 18 in.

Stof	Smeltwarmte ΔQ per kg (J kg^{-1}) $\cdot 10^6$	Smeltwarmte ΔQ per mol (J mol^{-1}) $\cdot 10^3$	Smeltpunt T_{smelt} (K)	$\Delta Q / T_{\text{smelt}}$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
platina				
zink				
wolfram				

Figuur 18: berekening van $\Delta Q / T_{\text{smelt}}$ voor verschillende stoffen.

Als je na het invullen de laatste kolom van de tabel in figuur 18 bekijkt, zie je dat er wel verschillen zijn in de waardes, maar ze liggen allemaal rondom de 10. Als je hetzelfde doet voor de edelgassen, met veel lagere smeltpunten, dan blijkt $\Delta Q / T$ wat hoger te liggen, maar ook weer vrijwel dezelfde waarde te hebben. Het lijkt dus wel alsof de grootte $\Delta Q / T_{\text{smelt}}$ iets zegt over de overgang van vaste stof naar vloeistof voor groepen stoffen zoals bijvoorbeeld metalen of edelgassen.

Conclusie

$\Delta Q / T$ voor de overgang van de vaste fase naar de vloeibare fase heeft voor verschillende stoffen, min of meer, dezelfde waarde. Bovendien blijkt het

getal voor verdampen ongeveer een factor 10 groter te zijn dan bij smelten.

5.2 Fasen en entropie

7. Scheikunde: fasen

Even herhalen.

In de **vaste fase** trillen de moleculen rondom de evenwichtsstand, zoals bijvoorbeeld de plaats in een kristalrooster. De moleculen liggen dicht tegen elkaar aan. De vorm verandert niet.

In de **vloeibare fase** kunnen de moleculen veel vrijer bewegen. De moleculen vormen nog wel een geheel. Er is wat ruimte tussen de moleculen. Een vloeistof kan wel van vorm veranderen.

In de **gas fase** bewegen de moleculen vrijwel los van elkaar. Er is veel ruimte tussen de moleculen.

In hoofdstuk 4 hebben we gezien dat de toestand waarbij alle deeltjes in 1 cm^3 van een vat zitten een kleine entropie heeft. Als de deeltjes dicht op elkaar zitten kun je beter voorspellen waar de deeltjes zich bevinden: alleen in die bepaalde cm^3 en niet ergens anders in het vat. Een lagere entropie hoort dus bij een betere voorspelbaarheid.

Is er nu iets te zeggen over de entropie van de verschillende fasetoestanden van dezelfde stof? Jawel. Als je de eigenschappen van de verschillende fasen in scheikundeblok 7 nog eens bekijkt dan geldt:

- in de vaste fase zit elk molecuul op zijn eigen plaats. Hooguit trilt het rondom een vaste positie. Je kunt dus vrijwel exact voorspellen waar elk molecuul zich bevindt.
- in de vloeibare fase zit elk molecuul opgesloten in de vloeistof, maar kan zich wel verplaatsen. Je kunt binnen zekere grenzen voorspellen waar een molecuul zich bevindt.
- in de gasfase kan elk molecuul zich over grote afstanden verplaatsen en is het dus nog veel moeilijker om te bepalen waar elk molecuul zich bevindt op een bepaald tijdstip.

Omdat voorspelbaarheid gekoppeld is aan entropie kunnen we onderstaande conclusie trekken.

Conclusie

De entropie van de vloeibare fase is groter dan die van de vaste fase van een stof.

De entropie van de gasfase zal behoorlijk groter moeten zijn dan die van de vloeibare fase.

In paragraaf 5.1 heb je gezien dat voor verschillende stoffen bij een faseovergang de grootte $\Delta Q/T$ min of meer gelijk is. Het lijkt erop dat er

een relatie is tussen de grootte $\Delta Q/T$ en de verandering van de entropie bij een faseovergang.

Vanaf nu nemen we aan dat $\Delta Q/T$ inderdaad een maat is voor de verandering van entropie. Daarmee hebben we een nieuwe manier gevonden om de verandering van de entropie te berekenen. Ditmaal met grootheden (Q en T) uit de direct waarneembare wereld. In hoofdstuk 6 zullen we zien dat Clausius bij het nadenken over de werking van de stoommachine ook tot deze definitie voor entropie kwam.

Voor ΔS op macroniveau geldt dus:

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad (\text{bij gelijkblijvende temperatuur}) \quad (5)$$

waarin:

- ΔS = de entropieverandering in joule per kelvin (JK^{-1})
- ΔQ = de toegevoerde warmte in joule (J)
- T = de temperatuur in kelvin (K).

Merk op dat S dezelfde eenheid heeft als in hoofdstuk 3 en dat er in dit hoofdstuk sprake is van een verandering van de entropie terwijl in hoofdstuk 3 er sprake was van de entropie zelf.

34. Vraag

- Bereken de grootte van de entropieverandering per mol bij het verdampen van water met behulp van de waarde die je voor de verdampingswarmte in experiment 31 bepaald hebt.
- Een hoeveelheid van 500 g ijs smelt bij een temperatuur van 0°C volledig. Het ijs smelt doordat er een warmtereservoir is dat een temperatuur heeft die slechts een heel klein beetje hoger is dan 0°C . Bereken nu de grootte van de entropieverandering van het warmtereservoir en van het ijs. (Gebruik daarbij de smeltwarmte van ijs.)

5.3 Samenvatting en portfolio

Voor de entropieverandering ΔS op macroniveau geldt:

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad (\text{bij gelijkblijvende temperatuur}).$$

In deze formule gaat het dus om een verandering in entropie. In de formule

$$S = k \ln W$$

gaat het om de entropie zelf.

Organismen bestaan voor het grootste gedeelte uit water. Water is essentieel, het is het oplosmiddel, waarin de reacties plaatsvinden, het is een transportstof, het geeft stevigheid en het is nodig voor diverse reacties. Toch is water ook een probleem. Door diffusie en osmose dreigt water het organisme te verlaten. Speciaal bij landdieren is dat een probleem. Er zijn dus voorzieningen, die ervoor zorgen dat het water binnen blijft, zoals een waterdichte huid. Maar waterdicht betekent ook min of meer luchtdicht en dan is er geen uitwisseling meer mogelijk van stoffen met de omgeving. Via je longen neem je zuurstof op en geef je koolstofdioxide af, maar je verliest er tegelijkertijd water. Het is een compromis. Dat je longen netjes binnen je lichaam zitten en niet als een soort rugzak op je rug hangen, vermindert het waterverlies door verdamping. Niet alleen landdieren 'lekken', ook waterdieren verliezen water. Zeevissen dreigen door osmose water te verliezen. Waterverlies komt voor bij alle organismen, ook bij planten. Je zult er dus rekening mee moeten houden, als je zelf een organisme gaat maken.

Bespreek met je groep de volgende vragen:

- Jouw lichaam bestaat voor ongeveer 60% uit water. Stel dat al dit water zou verdampen, wat zou dan de grootte van de entropieverandering zijn?
- Zoek van uiteenlopende organismen uit hoe ze waterverlies voorkomen.
- Trek conclusies ten aanzien van de maakbaarheid van een cel.

Noteer je bevindingen in je portfolio en bewaar dat voor de eindopdracht.

In hoofdstuk 6 zal gekeken worden hoe entropie een rol speelt bij warmtemachines, zoals de stoommachine. De macrodefinitie voor de verandering van de entropie komt dan nogmaals aan de orde.

6 Warmtemachines

“Als ik soms eens akelig droom, is het van stoom stoom stoom”

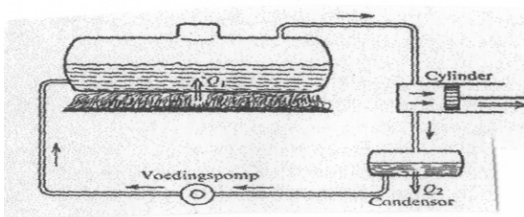
De gebroeders Ed en Willem Bever zongen dit in de Fabeltjeskrant, een jeugdserie die uitgezonden werd in de jaren 1968-1973.

(Zie You Tube (►URL13) en zoek op: Ed en Willem Bever, Het Stoomlied (Fabeltjeskrant))

In dit hoofdstuk ga je ontdekken waarom het rendement van een warmtemachine nooit 100% of 1 kan zijn. Ook dit heeft te maken met entropie. Opnieuw is er aandacht voor de macroscopische definitie van entropie.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- het maximale rendement van een warmtemachine berekenen
- aangeven hoe Clausius tot de definitie van ΔS kwam
- verklaren wat het verband is tussen entropie en rendement van een warmtemachine.



Figuur 19: schematische tekening van een stoommachine. Bron: ENSIE (Eerste Nederlandse Systematisch Ingerichte Encyclopedie, ENSIE, Amsterdam, 1949 (Deel

6.1 Werking van warmtemachines

De dieselmotor, de verbrandingsmotor en de stoomturbine zijn voorbeelden van **warmtemachines**. Het gaat er bij deze machines om dat warmte omgezet wordt in nuttige, bruikbare energie. De eerst ontwikkelde warmtemachine is de stoommachine (zie figuur 19).

Door het verbranden van kolen wordt water verhit en omgezet in stoom. Deze stoom komt in een cilinder terecht en duwt de zuiger van de cilinder naar rechts: er wordt arbeid geleverd. (De beweging van de zuiger kan bijvoorbeeld omgezet worden in de beweging van de wielen van een stoomlocomotief.) De stoom gaat daarna richting condensor. Dit is een ruimte met een lage temperatuur. De stoom condenseert in de condensor tot water. Dit water kan opnieuw weer omgezet worden in stoom.

Als de benodigde kleppen op het juiste moment worden geopend en gesloten zal de zuiger terugkeren naar de oorspronkelijke stand en kan er weer opnieuw stoom worden gemaakt en begint de stoommachine aan een nieuwe slag.

Zie voor animaties van de werking van stoommachines ►URL14 en ►URL15.



Figuur 20: Carnot (1796 - 1832). Bron: <http://www.wikipedia.org>



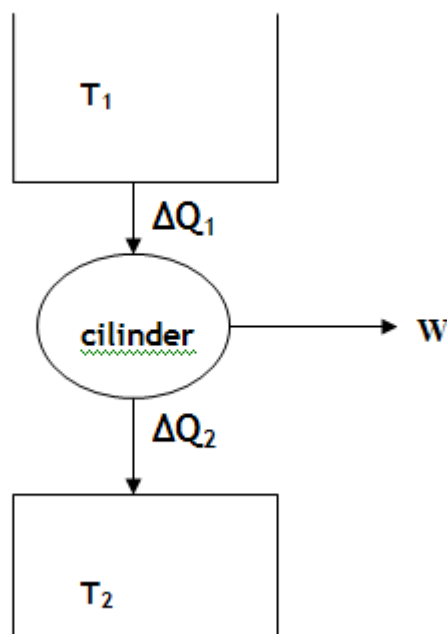
Figuur 21: in Frankrijk is in menige stad een Rue of Avenue Carnot te vinden.

Rendement van een warmtemachine volgens Carnot

In de vroege negentiende eeuw was Engeland bezig op grote schaal te industrialiseren. De enorme voorraden kolen in Engeland werden o.a. gebruikt voor het aandrijven van stoommachines. De Fransen maakten zich bezorgd over deze ontwikkeling. Er werd nagedacht over andere mogelijkheden dan stoom en over de verhoging van het rendement van warmtemachines. De jonge Fransman Sadi Carnot wilde graag een bijdrage leveren aan de economie van zijn land en ging zich verdiepen in het rendement van warmtemachines. Carnot zag warmte als een soort vloeistof die van hoge naar lage temperatuur stroomt. Als model koos hij de watermolen: het water stroomt van hoog naar laag en door de stroming kan een waterrad ronddraaien.

Carnot was in staat een formule voor het maximale rendement van een warmtemachine af te leiden. Hij publiceerde deze in 1824.

In een warmtemachine “stroomt” er warmte van een reservoir met hoge temperatuur naar een reservoir met lage temperatuur en komt er een hoeveelheid nuttige energie beschikbaar. In figuur 22 wordt de warmtemachine zeer schematisch voorgesteld.



Figuur 22: schema van warmtemachine.

Een hoeveelheid warmte, ΔQ_1 , wordt aan het reservoir met de hoge temperatuur T_1 onttrokken en komt terecht in de cilinder waaraan de zuiger is bevestigd. Er wordt een hoeveelheid arbeid (W) geleverd. Een bepaalde hoeveelheid warmte, ΔQ_2 , wordt “gedumpt”, onttrokken aan het systeem, en komt in het reservoir met lage temperatuur T_2 terecht. (Bij deze beschouwing letten we niet op wrijving die optreedt in de verschillende onderdelen van de stoommachine.)
Zie ►URL16.

Carnot leidde formule (6) af voor het maximale rendement van een stoommachine.

$$\eta_{\max} = 1 - T_2 / T_1 \quad (6)$$

waarin:

- $\eta_{\max}$ = het maximale rendement
- T_1 = de hoge temperatuur in kelvin (K)
- T_2 = de lage temperatuur in kelvin (K).

Het bijzondere van formule (6) is dat het maximale rendement alleen af blijkt te hangen van de temperaturen T_1 en T_2 .

Je kunt als ingenieur allerlei slimme foefjes verzinnen om het rendement van de machine te verbeteren door bijvoorbeeld de wrijving te verminderen, maar uiteindelijk wordt het maximaal haalbare rendement volledig bepaald door de twee genoemde temperaturen.

Omdat T_2 de lage temperatuur is en T_1 de hoge temperatuur geldt dat T_2/T_1 altijd kleiner dan 1 is en dat $\eta_{\max}$ dus altijd tussen 0 en 1 ligt. Het rendement van een warmtemachine is dus altijd kleiner dan 1. Je kunt het maximale rendement alleen maar verbeteren door T_1 hoog te maken. Dit komt omdat T_2 in feite de temperatuur van de omgeving is en daar valt dus niet zoveel aan te veranderen. Conclusie: zelfs als je een warmtemachine zou kunnen maken waarbij er geen wrijving is, de machine geen geluid maakt, kortom waar alle “gewone energieverliezen” niet bestaan dan nog is het rendement geen 100 % maar gelijk aan $(1 - T_2 / T_1) \cdot 100\%$. Dit rendement zul je in de praktijk dus nooit halen, het geldt alleen voor de ideale en dus niet bestaande warmtemachine.

35. Vraag

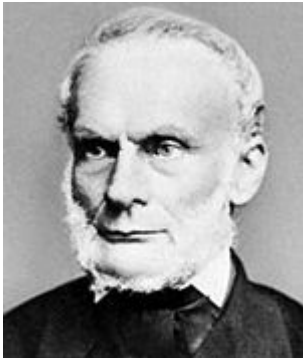
- a. Wanneer is het rendement gelijk aan 0?
- b. Bereken het maximale rendement van een stoommachine met $T_1 = 580$ K en $T_2 = 300$ K.
- c. Ook een benzinemotor is een warmtemachine. T_1 is nu echter veel hoger dan de temperatuur van stoom in een stoommachine. T_1 kan tijdens de ontbranding oplopen tot bijvoorbeeld 1540°C .

T_2 is de temperatuur (aan het begin) van de uitlaat. Het maximale rendement van een benzinemotor is maximaal 0,45. Bereken T_2 .

36. Vraag

In een elektriciteitscentrale staan stoomturbines die werken met oververhitte stoom. Deze stoom heeft een temperatuur van ongeveer 527°C. Nadat de stoom door de stoomturbines is gegaan wordt stoom afgekoeld met behulp van koelwater dat een temperatuur heeft van ongeveer 30°C. De turbines drijven een generator(dynamo) aan.

- Waarom worden elektriciteitscentrales vaak aan een rivier gebouwd?
- Bereken het maximale rendement van een elektriciteitscentrale. (In de praktijk is het ruim 40%.)
- Wanneer is het rendement van de centrale het hoogst? In de winter of in de zomer? Leg uit.



Figuur 23: Clausius (1822-1888) één van de grondleggers van de thermodynamica. Bron: <http://www.wikipedia.org>

Rendement van een warmtemachine volgens Clausius

Clausius dacht rondom 1850 ook na over het rendement. Hij zag in dat bij een warmtemachine niet alle toegevoerde warmte omgezet kan worden in nuttige, bruikbare energie.

Bekijk nogmaals het schema van de warmtemachine (figuur 22).

Als je op figuur 22 de wet van behoud van energie toepast dan zie je dat de warmte ΔQ_1 als het ware verdeeld wordt over W en ΔQ_2 . Er geldt hier dus:

$$\Delta Q_1 = W + \Delta Q_2 \quad (7).$$

Het rendement, η , is gedefinieerd als de verhouding tussen de nuttige energie die geleverd wordt en alle energie die in de machine gaat. Voor het rendement geldt dus:

$$\eta = E_{\text{nuttig}} / E_{\text{in}} = W / \Delta Q_1 \quad (8)$$

Voorbeeld

Stel $\Delta Q_1 = 500$ kJ en $\Delta Q_2 = 200$ kJ. Uit formule (7) kun je nu W berekenen: 300 kJ. Dit betekent dus dat je 500 kJ energie in de machine stopt en er 300 kJ gewenste energie, arbeid voor terugkrijgt. Het rendement volgt uit vergelijking (8). In dit voorbeeld is η dus gelijk aan $300 \text{ kJ} / 500 \text{ kJ} = 0,60$.

37. Vraag

- a. Leid uit formule (7) en (8) formule (9) af.

$$\eta = 1 - \Delta Q_2 / \Delta Q_1 \quad (9)$$

- b. Wanneer is, volgens formule (9), het rendement gelijk aan 0?
Wanneer gelijk aan 1?
- c. Bereken ΔQ_2 als $\eta = 0,30$ en ΔQ_1 gelijk is aan 5,3 kJ.

6.2 Definitie van entropie door Clausius

Clausius ontdekte later, nadat hij lange tijd warmtemachines had bestudeerd, dat de grootte $\Delta Q/T$ zeer interessant is om iets te kunnen zeggen over het rendement van een warmtemachine.

Laten we de grootte $\Delta Q/T$ in het schema van de warmtemachine bekijken (figuur 22). We nemen daarbij aan dat de temperatuur, T_1 , van het warme reservoir en de temperatuur van het koude reservoir, T_2 , constant is.

De warmte ΔQ_1 wordt uit het warme reservoir gehaald bij een temperatuur T_1 (de hoge temperatuur). De grootte $\Delta Q_1/T_1$ van het warme reservoir daalt. De warmte ΔQ_2 wordt afgegeven bij een lage temperatuur T_2 aan het koude reservoir. De grootte $\Delta Q_2/T_2$ stijgt.

Dus er is een

- afname van de grootte $\Delta Q_1/T_1$ bij het warme reservoir en een
- toename van de grootte $\Delta Q_2/T_2$ bij het koude reservoir.

Clausius stelde nu dat bij een warmtemachine met een maximaal rendement het volgende geldt:

$$\Delta Q_1 / T_1 = \Delta Q_2 / T_2 \quad (10)$$

Al eerder heb je gezien dat voor het rendement van een warmtemachine (voortkomend uit de wet van behoud van energie en de definitie van rendement) formule (9) geldt.

38. Vraag

Leid uit formule (10) en formule (9) formule (11) af.

$$\eta_{\max} = 1 - T_2 / T_1 \quad (11)$$

Formule (11), die je in vraag 38 hebt afgeleid, is precies de formule die Carnot eerder afgeleid had voor het rendement (formule (6)).

Clausius zag dus in dat zijn uitspraak over de grootte voor warmtemachines, formule (10), juist was. Blijkbaar speelt de grootte $\Delta Q/T$ een zeer speciale rol bij het begrijpen van de werking van warmtemachines.

Clausius noemde de grootheid $\Delta Q/T$ verandering van entropie.

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad (12)$$

Entropie is een Grieks woord en betekent transformatie of verandering. In hoofdstuk 5 heb je al gezien dat $\Delta Q/T$ een maat is voor entropieverandering.

Clausius publiceerde zijn bevindingen in 1865 in het tijdschrift “Annalen der Physik und Chemie”. De titel van het artikel was: “Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie”.

8. Achtergrondinformatie: de grootheid $\Delta Q/T$ en niezen

Peter Atkins geeft in zijn boek “Four Laws that drive the universe” het volgende beeld van de grootheid $\Delta Q/T$ of entropie. Je kunt niezen in een stille bibliotheek of in de disco waar al veel lawaai is. De nies is als het ware de warmte ΔQ . De hoeveelheid lawaai die aanwezig is, is de temperatuur.

Nu geldt:

dezelfde nies in een stille ruimte heeft veel meer effect dan in een disco met veel lawaai.

Of vertaald naar $\Delta Q/T$:

dezelfde hoeveelheid ΔQ bij een lage temperatuur heeft veel meer effect dan bij een hoge temperatuur.

Kortom:

de grootheid entropie $\Delta S = \Delta Q/T$ meet als het ware het effect van een nies.

6.3 Entropie en warmtemachines

Bij een werkende warmtemachine is het rendement altijd kleiner dan het maximale rendement.

Als rekenvoorbeeld nemen we een warmtemachine waarvan T_1 gelijk is aan 600 K en T_2 gelijk is aan 280 K. Het rendement van deze machine is 0,29.

39. Vraag

- Laat zien dat het rendement van deze warmtemachine kleiner is dan $\eta_{\max}$.
- Bereken ΔQ_2 als ΔQ_1 gelijk is aan 600 kJ.
- Bereken de afname $\Delta S_1 = \Delta Q_1/T_1$ en de toename $\Delta S_2 = \Delta Q_2/T_2$.
- Vergelijk nu de afname van de entropie van het warme reservoir met de toename van de entropie van het koude reservoir. Wat geldt er?

e. Wat kun je nu zeggen over de totale entropie?

Bij het beantwoorden van vraag 39 heb je gezien dat de toename groter is dan de afname van de entropie en dat de entropie in het totaal dus is toegenomen. Dit is ook algemeen af te leiden.

Voor een werkende stoommachine is het rendement kleiner dan 1 dus geldt dat

$$\eta = 1 - \Delta Q_2 / \Delta Q_1 \quad \text{kleiner is dan} \quad \eta_{\max} = 1 - T_2 / T_1.$$

40. Vraag

Leid af dat dan geldt dat de toename van $S_2 (\Delta Q_2 / T_2)$, groter is dan de afname van $S_1 (\Delta Q_1 / T_1)$.

Uit het antwoord van vraag 40 blijkt dus dat de entropie van het geheel toeneemt, omdat de toename van de entropie in het koude reservoir groter is dan de afname van de entropie in het warme reservoir. Het is van belang dat steeds het geheel wordt bekeken. Eigenlijk zou je steeds over de entropie van het universum moeten spreken of anders gezegd de entropie kan dus - op een bepaalde plaats - wel afnemen maar dan moet de entropie op een andere plaats in het universum meer toenemen.

6.4 Samenvatting en portfolio

Voor een werkende stoommachine die nuttige energie levert geldt dat de totale entropie toeneemt.

Voor de ideale stoommachine met het maximale rendement geldt dat de totale entropie gelijk blijft.

Een warmtemachine heeft een zeker rendement. In hoeverre kunnen we een mens zien als een warmtemachine? Een mens heeft een lichaamstemperatuur van ongeveer 37°C en de omgevingstemperatuur is -zeg- 20°C. Als we de mens zien, als een warmtemachine, dan geldt voor het rendement:

$$\eta_{\max} = 1 - T_2 / T_1$$

Ingevuld geeft dit: $\eta_{\max} = 1 - 293/310 = 0,05$ ofwel een rendement van ongeveer 5%.

Uit onderzoek blijkt, dat het rendement veel hoger is. Om 75 Watt aan arbeid te verrichten moet een gemiddeld mens ongeveer 1 L aan zuurstof inademen. Deze zuurstof wordt gebruikt om glucose te verbranden in de lichaamscellen. Uit ander onderzoek blijkt dat met 1 L aan zuurstof deze verbranding 300 Watt aan arbeid kan leveren. Het rendement is dus $75/300 = 0,25$ ofwel 25%.

Bespreek met je groep nu de volgende vragen:

- Verklaar het verschil in rendement tussen een warmtemachine en een “menselijke machine”.
- Probeer verklaringen te vinden voor het verschil.
- In hoeverre komt de menselijke machine overeen met een warmtemachine?
- De mens behoort met de andere zoogdieren en de vogels tot de homoiotherme (warmbloedige) dieren. In hoeverre zijn de poikilotherme (koudbloedige) dieren met een warmtemachine te vergelijken?
- Bij warmtemachines is er een entropietoename, als je het geheel (machine en omgeving) in beschouwing neemt. Is dat ook zo bij organismen? , dus organisatie en omgeving.
- Trek conclusies en noteer je bevindingen in je portfolio. Deze heb je nodig voor de eindopdracht.

De conclusie hierboven voor de werkende stoommachine (de totale entropie neemt toe) geldt voor alle processen in de natuur die aan bepaalde voorwaarden voldoen. In feite is het een formulering van een zeer belangrijke natuurwet: de Tweede hoofdwet van de thermodynamica. In hoofdstuk 7 wordt deze wet nader bekeken.

7 Tweede hoofdwet

“A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability.

Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown (for the special attention of those who are skeptics on principle).”

A. Einstein, 1946

In dit hoofdstuk wordt uitgelegd wat thermodynamica is en wordt de Tweede hoofdwet van de thermodynamica onderzocht.

De thermodynamica kent drie wetten. De eerste en derde wet worden kort toegelicht.

Om de Tweede hoofdwet goed te kunnen doorgronden komen de begrippen spontaan, irreversibel en voorspelbaarheid aan de orde.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- de drie hoofdwetten van de thermodynamica noemen
- het verband tussen de Tweede hoofdwet en een wel of niet reversibel proces aangeven
- de Tweede hoofdwet toepassen
- de begrippen tijdspijl, spontaan en voorspelbaarheid koppelen aan de Tweede hoofdwet.

7.1 De drie wetten van de thermodynamica

Thermodynamica staat voor de beweging(dynamica) van warmte (thermo). Vele natuurkundigen hebben zich in de negentiende en twintigste eeuw bezig gehouden met warmte, energie en gassen. De thermodynamica beschrijft hoe systemen energie uitwisselen met elkaar en met de omgeving. Het systeem, denk aan een gas in een cilinder, kan bijvoorbeeld arbeid verrichten, doordat een zuiger door het uitzetten van het gas omhoog geduwd wordt. Of de druk van een gas kan afnemen, doordat er warmte wordt afgevoerd en het volume gelijk gehouden wordt. De thermodynamica kent drie hoofdwetten.

Eerste hoofdwet

De Eerste hoofdwet stelt vast dat warmte een vorm van energie is en dat energie behouden blijft. Deze wet ben je bij het vak natuurkunde

tegengekomen als de wet van behoud van energie. In de thermodynamica wordt deze wet wel geschreven als:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (13).$$

waarin:

- ΔQ = de toegevoerde of afgevoerde warmte in joule (J)
- ΔU = de verandering van de energie van het systeem zelf in joule (J)
- W = de arbeid die door het systeem wordt verricht in joule (J).

Als je denkt aan een gas onder een zuiger die vrij kan bewegen, dan zal bij het verwarmen het gas uitzetten, het volume neemt toe met ΔV en de druk verandert niet. Het gas heeft nu arbeid verricht: de zuiger is omhoog geduwd. De toegevoerde warmte wordt dus gebruikt voor een toename van de energie in het systeem en voor het verrichten van arbeid, precies zoals de wet van behoud van energie dat voorschrijft. Voor de hoeveelheid arbeid geldt $\Delta W = p\Delta V$. Er geldt dus:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = \Delta U + p\Delta V \quad (14)$$

Derde hoofdwet

De *Derde hoofdwet* zegt iets over de ordening bij het absolute nulpunt: de entropie heeft bij $T = 0$ K de minimale waarde.

7.2 Tweede hoofdwet

In 1865 formuleerde R. Clausius in een artikel in “Annalen der Physik und Chemie”:

Die Energie der Welt ist constant.
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Hier zullen we de volgende formulering van de *Tweede hoofdwet* gebruiken:

Voor de entropie van het heelal geldt $\Delta S \geq 0$.

Dit is een zeer kernachtige formulering. In de rest van dit hoofdstuk wordt gekeken welke gevolgen deze wet heeft. Allereerst maken we onderscheid tussen reversibele en irreversibele processen.

7.3 Reversibele processen

Reversibel betekent omkeerbaar. Zijn er reversibele processen of gebeurtenissen?

Voor een ideaal gas nemen we aan dat de botsingen volstrekt omkeerbaar zijn; bij de botsingen gaat geen energie verloren, de moleculen zijn puntmassa's en kunnen dus niet indeuken of vervormen bij de botsing. Voor deze botsingen geldt: $\Delta S = 0$. Een ideaal gas bestaat echter niet: in werkelijkheid zijn de botsingen niet echt omkeerbaar.

Het botsen van biljartballen is, bijna, een reversibel proces. De bal die botst tegen een stilliggende bal keert na de botsing met, bijna, dezelfde snelheid weer terug. Als je een filmpje bekijkt van botsende biljartballen is niet te zeggen of het filmpje gewoon of achterstevoren wordt afgedraaid.

In hoofdstuk 6 heb je gezien dat Clausius formule (10) opstelde over de stoommachine met maximaal rendement. In deze formule neemt de grootte $\Delta Q_1/T_1$ af bij het warme reservoir en neemt de grootte $\Delta Q_2/T_2$ toe bij het koude reservoir. Voor de stoommachine met maximaal rendement geldt dus dat $\Delta S = 0$. Een dergelijke “reversibele” stoommachine bestaat echter niet.

Er wordt ook gesproken over een reversibel proces, als er sprake is van een zogenaamd thermisch evenwicht. Bijvoorbeeld als een kopje thee dezelfde temperatuur heeft als de lucht in de kamer. Er verplaatst zich continu een kleine hoeveelheid warmte van de kamer naar de thee en omgekeerd. Maar de hoeveelheden zijn even groot, zodat de temperatuur van de thee en de kamer niet meer verandert. Er geldt dus steeds dat de $(\Delta Q/T)_{\text{thee}}$ gelijk is aan $(\Delta Q/T)_{\text{lucht}}$ en dus verandert de entropie niet.

Reversibele processen waarbij $\Delta S = 0$ komen dus in werkelijkheid niet voor of zijn niet interessant.

7.4 Irreversibele processen

Een *irreversibel proces* is een niet-omkeerbaar proces. Voorbeelden van processen die niet of met zeer grote moeite om te keren zijn, kennen we wel en zijn we in eerdere hoofdstukken al tegengekomen.

Het zich vermengen van een druppel inkt met water of het zich verspreiden van geurmoleculen door de lucht is een voorbeeld van een irreversibel proces. Irreversibel, omdat het omgekeerde nooit spontaan gebeurt: je ziet niet dat de verspreide inktmoleculen uit zichzelf weer allemaal terugkeren naar de druppel.

Voor deze processen geldt dus dat de entropie van het heelal toeneemt.

41. Vraag

Noem nog twee irreversibele processen.

Conclusie

Voor irreversibele processen neemt de entropie van het heelal toe. Vrijwel alle processen zijn irreversibel.

7.5 Toepassingen Tweede hoofdwet

Heelal

De toevoeging “van het heelal” blijkt van belang te zijn. Het zal blijken dat de entropie op de ene plaats kan afnemen maar op een andere plaats juist toeneemt. Door het geheel te bekijken zie je dat de toename groter is dan de afname en dat dus de Tweede hoofdwet geldt.

Daarvoor gaan we de Tweede hoofdwet eerst toepassen op warmte-uitwisseling en terug naar het voorbeeld van het afkoelen van het kopje thee in hoofdstuk 2.

Toename S bij afkoelen kopje thee

Het afkoelen van het kopje thee is een irreversibel proces: je ziet nooit dat de warmte uit de kamer weer vanzelf terugstroomt in het kopje, zodat de thee weer de oorspronkelijke temperatuur krijgt. De Tweede hoofdwet moet dus gelden.

Omdat entropie $\Delta Q/T$ is, zal de entropie van een voorwerp afnemen als er warmte wegstroomt uit het voorwerp. Omgekeerd als er warmte aan een voorwerp wordt toegevoegd neemt de entropie toe. Tijdens het afkoelen zal dus de entropie van het kopje thee afnemen, maar de entropie van de kamer toenemen. Om te zien of de Tweede hoofdwet geldt moet er gekeken worden naar de entropie van het heelal. In dit geval beperken we het heelal tot het geheel van kopje thee en de kamer. Waar het nu dus om gaat is of de entropie van kopje thee en kamer samen inderdaad toeneemt.

Stel de begintemperatuur van de thee is 80°C en de begintemperatuur van de lucht in de kamer is 20°C . Neem aan dat uiteindelijk de temperatuur van zowel de thee als de lucht in de kamer iets meer is dan 20°C . We noemen deze temperatuur T_{eind} . Tijdens het afkoelen gaat er steeds warmte van de thee naar de kamer bij een temperatuur die ligt tussen 80°C en T_{eind} . De afname van de entropie van de thee is $\Delta Q/T_{\text{thee}}$. De toename van de entropie van de kamer is $\Delta Q/T_{\text{kamer}}$. T_{kamer} is 20°C of iets meer.

Vergelijk nu $\Delta Q/T_{\text{thee}}$ met $\Delta Q/T_{\text{kamer}}$.

De totale grootte van ΔQ is in beide gevallen hetzelfde. De hoeveelheid warmte die weg gaat van de thee is net zo groot als de hoeveelheid warmte die er in de kamer bijkomt.

T_{thee} is echter tijdens het hele proces van afkoelen groter dan T_{kamer} en dus is de afname van de entropie kleiner dan de toename van de entropie. Bij dit spontane, irreversibele proces neemt de totale entropie dus toe. Een spontane opwarming van het kopje thee doordat er warmte wordt onttrokken aan de kamer is niet mogelijk, omdat dan de totale entropie zou afnemen.

De Tweede hoofdwet gaat dus op. In vraag 42 ga je nog eens met een berekening na dat bij het afkoelen van een voorwerp de Tweede hoofdwet geldt.

42. Vraag

Een stuk koper met een massa van 1,2 kg en een temperatuur van 600°C wordt in een zwembad gegooid. De temperatuur van het water in het zwembad is 292 K. De soortelijke warmte van koper is 387 J kg⁻¹ K⁻¹. Besef dat bij de definitie van $\Delta S = \Delta Q/T$ aangenomen is dat T constant is. Het afkoelen of opwarmen moet dus als het ware in hele kleine stapjes gebeuren: er wordt een kleine hoeveelheid warmte dus energie toegevoerd terwijl de temperatuur niet verandert maar wel de entropie. Denk aan het smelten van stoffen: er wordt wel warmte toegevoerd maar de temperatuur verandert niet, de entropie echter wel. Zie ook de voorbeelden uit hoofdstuk 5. Bij de berekening moeten alle kleine stapjes opgeteld worden. Dit gebeurt door te integreren. Bovendien geldt:

$$\Delta Q_{\text{koper}} = m \cdot c \cdot \Delta T$$

met c de soortelijke warmte van koper.

Bij het integreren wordt “ Δ ” vervangen door “ d ”.

Ga na dat dan geldt:

$$\Delta S_{\text{koper}} = \int_{T_1}^{T_2} dQ / T = mc \int_{T_1}^{T_2} dT / T = mc (\ln T_2 / T_1)$$

als de temperatuur van T_1 verandert tot T_2 .

a. Bereken nu ΔS_{koper} . Dit is een afname van de entropie.

Voor het water in het zwembad geldt dat begin- en eindtemperatuur hetzelfde zijn. $\Delta S_{\text{zwembad}}$ is uit te rekenen met $\Delta S_{\text{zwembad}} = \Delta Q/T$. Dit is een toename van de entropie. We nemen aan dat er zoveel water in het zwembad zit, dat de temperatuur van het water in het zwembad niet merkbaar toeneemt. Er hoeft hier dus niet geïntegreerd te worden.

b. Bereken nu $\Delta S_{\text{zwembad}}$.

c. Bereken nu de som van ΔS_{koper} en $\Delta S_{\text{zwembad}}$.

d. Welke conclusie kun je nu trekken over de totale entropieverandering?

Uit vraag 42 volgt ook dat als warmte verplaatst wordt van lage naar hoge temperatuur dat de entropie dan afneemt. Hiervan is sprake als het afgekoelde kopje thee warmte uit de kamer zou opnemen, zodat de thee in temperatuur gaat stijgen en de lucht in de kamer in temperatuur zou dalen. Dit gebeurt dus niet, omdat de entropie van thee en kamer samen zou afnemen en dat is in strijd met de Tweede hoofdwet.

Bij een koelkast wordt er echter wel warmte verplaatst van een lage temperatuur (binnenste van koelkast) naar een hoge temperatuur (omgeving van de koelkast).

Gaat de Tweede hoofdwet hier dan niet op?

Afname van S bij koelkast?

Als je warmte van een lage temperatuur naar een hoge temperatuur wilt brengen gaat dat niet vanzelf: daarvoor is altijd energie nodig. Bij een koelkast moet er warmte vanuit de koelkast naar de ruimte buiten de koelkast worden gepompt. (We nemen aan dat de temperatuur buiten de koelkast hoger is dan in de koelkast.) Op een warme dag wordt de keuken dus nog eens extra opgewarmd door de warmte die de koelkast uitgaat. Bedenk dat als de koelkast niet meer werkt, de temperatuur in de koelkast na een tijdje dezelfde is als die van de keuken. Om de warmte uit de koelkast te pompen, dus van lage temperatuur naar hogere temperatuur, is energie nodig.

Deze energie wordt geleverd door een elektriciteitscentrale. Bij de opwekking van elektrische energie is er een toename van entropie.

De Tweede hoofdwet gaat dus nog steeds op, maar er moet nu gekeken worden naar het geheel van koelkast, directe omgeving van de koelkast en de elektriciteitscentrale. De toevoeging “van het heelal” is dus wezenlijk bij het formuleren van de Tweede hoofdwet.

We zullen in hoofdstuk 9 zien dat ook voor levende organismen niet alleen gekeken moet worden naar het organisme en de directe omgeving, maar ook naar de zon.

Bij de Tweede hoofdwet zijn nog een aantal fundamentele zaken te noemen zoals tijdspijl, spontane processen en voorspelbaarheid.

7.6 Tijdspijl

Of een proces reversibel of irreversibel is zie je snel als je een filmpje van zo'n proces bekijkt. Bij een irreversibel proces zie je meteen of het filmpje gewoon wordt afgedraaid of wordt teruggespoeld. Als je de verspreide inkt terug ziet keren tot een druppel, dan weet je dat het filmpje achterstevoren wordt afgespeeld. Het lijkt dus alsof er in de natuur een duidelijke richting in de tijd is: aan de hand van een proces kun je zien of de tijd voor- of achteruit gaat. Er wordt ook wel gesproken van een *tijdspijl*.

43. Opdracht

Zoek op You tube, ►URL13, naar filmpjes die achterstevoren zijn. Zoek op 'reverse movie'.

Het bestaan van een tijdspijl roept bij natuurkundigen en wiskundigen vele vragen op. In veel formules in de natuurkunde kan de tijd twee kanten op. In de formule $s = vt$ bijvoorbeeld kun je in principe ook een negatieve tijd invullen. Dan vind je bij een positieve snelheid een negatieve verplaatsing, hetgeen geen probleem is, maar een kwestie van afspraak.

7.7 Spontaan

Processen die vanzelf verlopen noemen we **spontaan**. In hoofdstuk 2 en 4 heb je geleerd dat de moleculen van de deodorant geur zich spontaan verspreiden door het lokaal tot ze gelijkmatig zijn verdeeld en dat de kans zeer, zeer klein is, dat de moleculen weer spontaan, uit zichzelf, bij elkaar komen. Je weet dat moleculen, zeker in de lucht, steeds alle kanten op bewegen, dus het lijkt niet onmogelijk dat toevallig alle moleculen weer bij elkaar in de buurt zijn. Hoe lang je ook wacht de gasmoleculen zullen echter niet vanzelf allemaal weer terug gaan naar het gedeelte van het lokaal waar ze vandaan kwamen. Merkwaardig want de wet van behoud van energie verbiedt het niet.

Het verspreiden van de geurmoleculen, het zich gelijkmatig verdelen van een gas, de diffusie van water, osmose: het zijn allemaal processen die - zonder toevoer van energie - vanzelf plaatsvinden. Ze worden ook wel spontane processen genoemd. Er verlopen dus veel processen - zonder toevoer van energie - enkel en alleen omdat tijdens een dergelijk proces de entropie toeneemt.

7.8 Voorspelbaarheid

Nog een keer terug naar de deodorant van hoofdstuk 2. Bij de deodorant in het busje is beter te voorspellen waar het geurmolecuul is dan na de menging met de lucht in het lokaal. Blijkbaar neemt de **voorspelbaarheid** af bij spontane, irreversibele processen. Als we de mate van voorspelbaarheid weer koppelen aan entropie (zie hoofdstuk 3 en 5), dan is te begrijpen dat bij spontane, irreversibele processen de voorspelbaarheid afneemt en de entropie dus toeneemt, zoals dat door de Tweede hoofdwet wordt voorgeschreven.

7.9 Belang van Tweede hoofdwet

Over de Tweede hoofdwet (in het Engels “Second Law”) is zeer veel nagedacht en gepubliceerd. Ook het begrip “warmtedood van het heelal” hield en houdt mensen zeer bezig.

44. Opdracht

- a. Een bekende natuurkundige, de Brit C.P. Snow, is bekend van de lezing “The two cultures” die hij gaf. Snow maakte zich druk over de kloof tussen mensen met een alfa-achtergrond en mensen met een bèta-achtergrond. Zoek op welke, zeer bekende, uitspraak hij doet over de Tweede hoofdwet.
- b. Zoek op wat er onder “warmtedood van het heelal” wordt verstaan.

7.10 Samenvatting van de hoofdstukken 3 tot en met 7 en portfolio

In de tabel van figuur 24 is nog eens weergegeven wat er in de voorgaande hoofdstukken is behandeld. Eerst is er gekeken naar entropie op micro- of moleculair niveau. Daarna is de entropie macroscopisch bekeken.

Het bijzondere is dat de koppeling tussen macro en micro opgesloten zit in de constante k : R is macroscopisch en N_A is atomair.

In hoofdstuk 7 tenslotte is er een uitspraak gedaan over entropie in het algemeen, namelijk dat de entropie in het heelal toeneemt.

	Benadering	Benadering
	micro	macro
	microtoestanden waarschijnlijkheid	faseovergangen warmtemachines
Formule	$S = k \ln W$ hoofdstukken 3 en 4	$\Delta S = \Delta Q / T$ hoofdstukken 5 en 6
$k = R/N_A$ legt verband tussen macro en micro		
Uitspraak over entropie	$\Delta S \geq 0$ hoofdstuk 7	

Figuur 24: samenvatting in tabelvorm.

Lees nog eens je aantekeningen door die je in je portfolio bij de afgelopen hoofdstukken hebt gemaakt.

- In hoofdstuk 1 heb je opgeschreven of je dacht of de mens ooit in staat zou zijn zelf een levend organisme te maken.
- In hoofdstuk 2 heb je genoteerd wat de verschillen zijn tussen gewone membranen en biologische membranen.
- In hoofdstuk 3 ben je nagegaan wat er met de entropie gebeurt, als organische stoffen ontstaan uit anorganische stoffen.
- In hoofdstuk 4 heb je bekeken hoe waarschijnlijk het is dat complexe organische stoffen spontaan ontstaan uit minder complexe stoffen.
- In hoofdstuk 5 heb je onderzocht hoe organismen hun water binnen houden.
- In hoofdstuk 6 heb je gezien dat het menselijk lichaam niet zo maar vergeleken mag worden met een warmtemachine. Het rendement is veel groter dan je zou verwachten.

Besprek nu met je groep de volgende vragen:

- Ga voor alle bovengenoemde gevallen na in hoeverre de Tweede

hoofdwet van de thermodynamica gevolgd wordt.

- Probeer een verklaring te geven voor die gevallen waar dat niet zo is.

De Tweede hoofdwet blijkt in de scheikunde toegepast te worden bij het voorspellen van chemische reacties. Daarover gaat het volgende hoofdstuk.

8 Entropie van chemische reacties:

voorspellen van processen

Doet-ie 't of doet-ie 't niet?

(“Doet-ie 't of doet-ie 't niet?” was een spelprogramma dat in 1988 bij de VARA begon. Het programma werd bedacht door Peter Jan Rens en uitgewerkt door John de Mol.)

Met het inzicht in entropie dat we nu hebben kunnen we niet alleen het verloop van natuurlijke processen verklaren maar ook voorspellen. Bij elk proces verandert de entropie van de stoffen en van de omgeving. Een proces (dus ook een chemische reactie) verloopt alleen spontaan als de totale entropie toeneemt, tot de meest waarschijnlijke situatie is bereikt. Om te kunnen voorspellen of een reactie verloopt wordt de grootte “enthalpie” ingevoerd. Deze grootte beschrijft de entropieverandering, bij een chemische reactie, van de omgeving. Voor het toepassen van de Tweede hoofdwet moet de totale entropieverandering bekeken worden. Daarom wordt er gekeken naar het totaal van de enthalpieverandering én de entropieverandering van de deelnemende stoffen. Voor deze worden een aantal vuistregels gegeven.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- de definitie van enthalpie geven
- het verband leggen tussen de Tweede hoofdwet en het wel of niet (spontaan) verlopen van chemische reacties
- de vier vuistregels voor de verandering van de entropie van de deelnemende stoffen toepassen.

8.1 Enthalpie

Voordat we kunnen voorspellen of een chemische reactie spontaan verloopt, voeren we eerst een nieuwe grootte in. Binnen de chemie wordt veel gewerkt met de grootte **enthalpie**, H . De H staat voor Heat, enthalpie is Grieks en betekent warmte-inhoud. De grootte H is gedefinieerd als $H = U + pV$. De verandering van de enthalpie wordt dus gegeven door $\Delta U + p \Delta V + V \Delta p$. Let op: ΔH wordt niet uitgedrukt in J maar in J per mol. Conclusie: Bij chemische reacties komt het er op neer dat ΔH gelijk is aan ΔQ . $\Delta H = \Delta Q$ (16). Zie informatieblok 9.

9. Theorie: afleiding enthalpie

Dit is de definitie van H :

$$H = U + pV \quad (15)$$

Voor de verandering van H geldt dan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p$$

$$\text{Bovendien geldt } \Delta Q = \Delta V + p \Delta V \text{ (zie hoofdstuk 7)} \quad (14)$$

$$\text{Dus } \Delta H = \Delta Q + V \Delta p \quad (16)$$

Voor het afleiden van bovenstaande regel moet er gedifferentieerd worden. Daarbij is de productregel toegepast.

Bij de meeste chemische reacties staan de reagerende stoffen in contact met de buitenlucht en daardoor blijft de druk steeds gelijk aan de druk van de buitenlucht daardoor geldt dat de druk niet verandert en dat dus $\Delta p = 0$. Dan is ΔH gelijk aan ΔQ . ΔH is dus de warmte die vrijkomt bij of nodig is voor een bepaalde reactie.

Voor wat nu volgt is het van groot belang dat je de reagerende stoffen en de omgeving goed uit elkaar houdt. De reagerende stoffen noemen we het **systeem**.

Omdat $\Delta H_{\text{systeem}}$ gelijk $\Delta Q_{\text{systeem}}$ is geldt nu het volgende: Als er warmte vrijkomt is de reactie **exotherm** en ΔH van het systeem negatief; er verdwijnt warmte uit het systeem naar de omgeving.

Als er warmte nodig is om de reactie te laten verlopen dan is de reactie **endotherm**. Dan is de ΔH van het systeem positief: er stroomt warmte naar het systeem toe.

Het warmte-effect van een chemische reactie is in principe vrij eenvoudig te meten. Chemici spreken van reactie-enthalpie of van reactiewarmte. Voor sommige soorten reacties staan er tabellen met reactiewarmten in het Binas tabellenboek. In tabel 56 vind je de verbrandingswarmten van een aantal koolstofverbindingen. Tabel 57 geeft het enthalpie-effect voor reacties waarbij een mol van een verbinding uit de elementen wordt gemaakt (vormingsenthalpie of vormingswarmte). Enthalpieveranderingen kunnen ook bepaald worden voor sublimatie en verdamping. Zie tabel 59.

Reactie-enthalpieën worden bepaald bij constante temperatuur. In de tabellen van het Binas wordt meestal 298 K als standaardtemperatuur genomen. Er wordt daarbij van uitgegaan dat de omgeving zo groot is, dat de temperatuur in de omgeving ondanks de energie-uitwisseling constant

blijft. Als standaarddruk geldt $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa. Reactiewarmten en dus ook de reactie-enthalpie worden gegeven in J per mol. Bedenk dat alle berekeningen die hierna volgen en waarbij de tabellen van Binas worden gebruikt alleen gelden bij de standaardomstandigheden.

45. Vraag

Uit tabel 57 blijkt dat er meestal warmte vrijkomt, wanneer zuurstof met een ander element reageert. Met welk element is dat duidelijk niet het geval?

8.2 Enthalpie en entropie

We hebben gezien dat een proces alleen spontaan kan verlopen als de totale entropie toeneemt. In formule: $\Delta S_{\text{heelal}} > 0$. Bij chemische reacties beperken we het heelal tot systeem plus omgeving en spreken dan over ΔS_{totaal} , $\Delta S_{\text{systeem}}$ en $\Delta S_{\text{omgeving}}$. We gaan deze eis nu opnieuw formuleren voor processen waarbij warmte-uitwisseling met de omgeving plaats vindt (zoals bij chemische reacties). Zie informatieblok 10.

10. Theorie: entropie

Omdat $\Delta S_{\text{systeem}} = \Delta Q_{\text{systeem}} / T$ en $\Delta Q_{\text{systeem}}$ bij dit soort processen gelijk is aan $\Delta H_{\text{systeem}}$ (zie paragraaf 8.1) geldt ook $\Delta S_{\text{systeem}} = \Delta H_{\text{systeem}} / T$

Bedenk nu het volgende: Als het proces exotherm is, dan wordt er warmte aan de omgeving afgegeven en is $\Delta H_{\text{systeem}}$ negatief; de entropie van de omgeving neemt juist toe. Als het proces endotherm is, dan is $\Delta H_{\text{systeem}}$ positief en neemt de entropie van de omgeving af. In allebei de gevallen geldt:

$$\Delta S_{\text{omgeving}} = -\Delta S_{\text{systeem}} = -\Delta H_{\text{systeem}} / T$$

De totale entropieverandering wordt dan:

$$\Delta S_{\text{totaal}} = \Delta S_{\text{omgeving}} + \Delta S_{\text{systeem}} = -\Delta H_{\text{systeem}} / T + \Delta S_{\text{systeem}} \quad (17)$$

We kunnen de eis $\Delta S_{\text{heelal}} > 0$ nu vervangen door de eis:

$$-\Delta H_{\text{systeem}} / T + \Delta S_{\text{systeem}} > 0.$$

Deze formulering heeft het voordeel dat er alleen nog maar gekeken hoeft te worden naar veranderingen in het systeem zelf (en de omgeving verder buiten beschouwing kan blijven). Het lijkt dan misschien alsof we vergeten naar de omgeving te kijken, maar bedenk dat de grootheid $-\Delta H_{\text{systeem}} / T$ niets anders is dan de entropieverandering van de omgeving.

Bedenk hierbij dat het bovenstaande alleen geldt als $\Delta H = \Delta Q$, dus als de druk niet verandert en dat de situatie steeds bekeken wordt bij een bepaalde temperatuur T .

Vanaf nu zullen we de toevoeging systeem weglaten omdat we weten dat hier zowel ΔH als ΔS betrekking hebben op het systeem dus op de stoffen die de reactie wel of niet aangaan.

Afhankelijk van de grootteverhouding tussen de entropieverandering door energie-uitwisseling met de omgeving en de entropieverandering van de deelnemende stoffen, onderscheiden we vier mogelijke situaties: A, B, C en D.

A) ΔH is negatief (exotherm proces) en ΔS is positief (de entropie van de stoffen neemt toe).

Nu geldt zeker:

$$-\Delta H / T + \Delta S > 0.$$

Want T is altijd positief. In het systeem neemt de entropie toe en in de omgeving ook. Het proces kan spontaan verlopen.

B) ΔH is positief (endotherm proces) en ΔS is ook positief (de entropie van de stoffen neemt toe).

Nu hangt het van de getalswaarden af. Als ΔS groter is dan $\Delta H/T$, dan is de entropietoename in het systeem groter dan de entropie-afname in de omgeving, en kan het proces verlopen. Je kunt de term $\Delta H/T$ kleiner maken door T groter te maken; met andere woorden: in dit geval kan het verhogen van de temperatuur er voor zorgen dat een reactie die eerst niet verliep, toch spontaan gaat verlopen.

C) ΔH is negatief (exotherm proces) en ΔS is ook negatief (de entropie van de stoffen neemt af).

Ook nu hangt het van de getalswaarden af. Als $\Delta H/T$ in getalswaarde groter is dan ΔS , dan wordt de entropie-afname in het systeem gecompenseerd door een grotere entropietoename in de omgeving, en kan het proces toch verlopen.

D) ΔH is positief (endotherm proces) en ΔS is negatief (entropie van de stoffen neemt af).

Nu geldt:

$$-\Delta H / T + \Delta S < 0.$$

Zowel in het systeem als in de omgeving neemt de entropie af. Het proces kan zeker niet spontaan verlopen.

Samengevat in een schema:

	ΔH	ΔS	
A)	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	proces(reactie) kan spontaan verlopen
B)	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	proces kan verlopen als $\Delta S > \Delta H/T$; verhogen van T kan helpen
C)	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	proces kan verlopen als $ \Delta H/T > \Delta S $
D)	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	proces kan niet spontaan verlopen

Figuur 25: verschillende mogelijkheden voor de grootte van enthalpie en entropie.

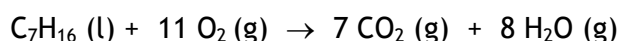
Of een reactie endotherm of exotherm is, is eenvoudig vast te stellen door een experiment of af te lezen uit tabellen (Binas). De entropieverandering van de stoffen is lastiger vast te stellen. De entropie van de stoffen (ΔS) verandert als het aantal deeltjes verandert of het volume verandert. Bepalend is het aantal microtoestanden (hoofdstuk 3). Als het volume groter wordt neemt de entropie toe (bij gelijkblijvende hoeveelheid gas), omdat het aantal microtoestanden toeneemt. Als de hoeveelheid gas toeneemt (bij gelijkblijvend volume) dan neemt het aantal microtoestanden af, wordt de voorspelbaarheid groter en dus neemt de entropie af. Dit leidt tot de volgende vuistregels.

- De entropie van de stoffen neemt toe als er bij de reactie een gas ontstaat uit een vaste stof of een vloeistof. In de gasfase zijn er veel meer microtoestanden- daardoor neemt de entropie sterk toe.
- De entropie van de stoffen neemt toe als bij de reactie het totale gasvolume toeneemt. Ook dan neemt het aantal microtoestanden toe.
- De entropie van de stoffen neemt toe als er bij de reactie een vaste stof wordt omgezet in een stof die (als moleculen of ionen) in oplossing gaat. De entropietoename is hier minder groot dan bij de vorming van een gas.
- De entropie van de stoffen neemt toe als bij de reactie grote, meer ingewikkelde moleculen worden omgezet in kleine, eenvoudige.

8.3 Voorbeelden van voorspellen van verloop van reacties

Bij situatie A (paragraaf 8.2): $\Delta H < 0$ en $\Delta S > 0$

De verbranding van heptaan, C_7H_{16} .

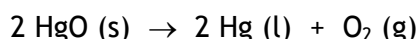


Deze reactie is sterk exotherm ($\Delta H = -4466 \text{ kJ/mol}$) en de entropie neemt toe omdat er meer gasdeeltjes ontstaan dan er verbruikt worden (15 mol tegen 11 mol). Deze reactie kan dus spontaan verlopen, want $-\Delta H/T + \Delta S$ is positief. Heptaan is een van de bestanddelen van benzine. Ook voor de verbranding van andere koolwaterstoffen geldt dat de reactie spontaan kan verlopen.

Let op! Dat de reactie spontaan kan verlopen, betekent niet dat de reactie vanzelf begint zodra de stoffen met elkaar worden gemengd. Meestal is er een kleine hoeveelheid energie nodig om de reactie op gang te brengen, de activeringsenergie. De activeringsenergie wordt weer teruggewonnen als de reactie eenmaal op gang is gebracht.

Bij situatie B: $\Delta H > 0$ en $\Delta S > 0$

De ontleding van kwik(II)oxide. Bij hogere temperatuur valt kwik(II)oxide uiteen in vloeibare kwik en zuurstof.



Deze reactie is endotherm ($\Delta H = +182 \text{ kJ/mol}$ onder standaardomstandigheden) en de entropie neemt toe omdat er uit een vaste stof een gas wordt gevormd. Als de temperatuur hoog genoeg is kan $-\Delta H/T + \Delta S$ toch positief zijn, en kan de reactie toch verlopen.

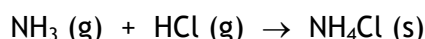
46. Vraag

Voor de ontleding van kwik(II)oxide geldt (weer onder standaardomstandigheden) $\Delta S = +221 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Bereken met dit gegeven en met de hierboven vermelde reactie-enthalpie hoe hoog de temperatuur minimaal moet zijn om de reactie te laten verlopen.

N.B. Dit getal voor ΔS geldt bij een partiële druk van de zuurstof van 1 bar. Hierdoor komt het antwoord iets te hoog uit.

Bij situatie C: $\Delta H < 0$ en $\Delta S < 0$

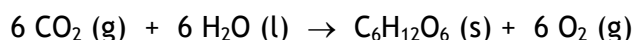
Als de gassen ammoniak en waterstofchloride met elkaar in aanraking komen, vormt zich een witte rook die bestaat uit fijne kristalletjes ammoniumchloride.



Bij deze reactie is ΔS zeker negatief: uit de gasmoleculen die zich over de ruimte kunnen verspreiden, wordt een vaste stof gevormd, waarin de deeltjes (ionen) strikt geordend zijn. Maar de reactie is voldoende exotherm ($\Delta H = -176 \text{ kJ/mol}$) en daardoor wordt $-\Delta H/T + \Delta S$ toch positief, zodat de reactie bij kamertemperatuur kan verlopen.

Bij situatie D: $\Delta H > 0$ en $\Delta S < 0$

De vorming van glucose uit koolzuurgas en water.



Deze reactie is sterk endotherm ($\Delta H = +2816 \text{ kJ/mol}$) en de entropie neemt af doordat uit de betrekkelijk eenvoudig moleculen van kooldioxide en

water de meer ingewikkelde moleculen van glucose worden gevormd (het aantal mol gas blijft gelijk). Het is niet mogelijk om glucose te maken door water en kooldioxide met elkaar te mengen. Ook verwarmen helpt hier niet.

En toch is dat precies wat planten doen: glucose maken uit koolstofdioxide en water. Er is dus kennelijk een ontsnappingsclausule. Planten gebruiken voor deze reactie echter geen warmte, maar licht. Groene planten beschikken over speciale organellen om dat licht op te vangen en te gebruiken: de chloroplasten, waarin de fotosynthese plaats vindt. Meer details volgen in hoofdstuk 9.

47. Vraag

Voorspel of de volgende reacties kunnen verlopen. Licht je antwoorden toe.

- a. $2 \text{ C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO (g)}$ $\Delta H = -221 \text{ kJ/mol}$
- b. $\text{PCl}_3 \text{ (l)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{PCl}_5 \text{ (s)}$ $\Delta H = -124 \text{ kJ/mol}$
- c. $\text{BaCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{BaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ $\Delta H = +260 \text{ kJ/mol}$
- d. $2 \text{ K (s)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ K}^+ \text{ (aq)} + 2 \text{ OH}^- \text{ (aq)}$ $\Delta H = -392 \text{ kJ/mol}$

48. Vraag

De vorming van ozon uit zuurstof heeft als vergelijking



De reactie is endotherm ($\Delta H = +284 \text{ kJ/mol}$).

- a. Leg uit waarom de vorming van ozon uit zuurstof niet spontaan kan verlopen.
- b. Toch wordt er in de hogere lagen van de atmosfeer wel degelijk ozon gevormd (de zogenaamde ozonlaag). Geef hiervoor een verklaring.

49. Vraag

De overgang van diamant naar grafiet



is (enigszins) exotherm ($\Delta H = -2 \text{ kJ/mol}$) en de entropie neemt (iets) toe, omdat de koolstofatomen in grafiet iets minder geordend zijn dan in diamant. Je zou dus kunnen verwachten dat diamanten spontaan overgaan in brokjes grafiet. Waarom gebeurt dat toch niet?

8.4 Evenwichten

Bij reacties waarbij enthalpie- en entropieverandering allebei positief of allebei negatief zijn (situaties B en C in paragraaf 8.2), kan er een evenwicht ontstaan als de omstandigheden zodanig zijn, dat de heen- en de terugreactie gelijktijdig kunnen verlopen. Natuurlijk is het zo dat als de ΔH en ΔS voor de heenreactie allebei positief zijn, de ΔH en ΔS voor de terugreactie allebei negatief zijn en omgekeerd. De getalswaarden zijn voor de heen- en terugreactie hetzelfde. Ook bij het instellen van het evenwicht (dat is een spontane reactie) geldt

$$\Delta S_{\text{totaal}} > 0 \text{ en dus ook } -\Delta H / T + \Delta S > 0$$

Als het evenwicht eenmaal is ingesteld, gebeurt er (op macroscopische schaal gezien) verder niets meer. Nu is

$$-\Delta H / T + \Delta S = 0$$

Dit kun je opvatten als de thermodynamische formulering van de evenwichtsvoorwaarde.

11. Achtergrondinformatie: extra rekenvoorbeeld

We kijken naar de ontleding van calciumcarbonaat. Dat is een betrekkelijk eenvoudig geval, omdat we hier met maar één concentratie te maken hebben, namelijk die van de koolstofdioxide. Voor de heenreactie



zijn ΔH en ΔS allebei positief. De ontleding is endotherm met $\Delta H = +178$ kJ/mol. De waarde van ΔS is afhankelijk van de aanwezige concentratie van koolstofdioxide; hoe hoger de concentratie van CO_2 , hoe kleiner het verschil in entropie tussen de uitgangsstoffen en de reactieproducten. Dit wordt door formule (18) weergegeven:

$$\Delta S = +164 - R \ln p \quad (18)$$

In plaats van de concentratie in mol per liter gebruiken we hier de (partiële) druk p van de aanwezige koolstofdioxide; die druk wordt gegeven in bar. Voor gassen is het eenvoudiger met de druk te rekenen, maar de omrekening naar concentraties in mol per liter is niet ingewikkeld. De letter R staat voor de gasconstante ($R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Het symbool “ln” staat voor de logaritme met grondtal e (de natuurlijke logaritme).

ΔS wordt met deze formule berekend in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

N.B. Eigenlijk moet je rekenen met p/p_0 in plaats van met p in bar, maar het verschil is niet erg groot.

We brengen nu een hoeveelheid calciumcarbonaat in een afgesloten vat en verhitten het vat tot een temperatuur die hoog genoeg is om de ontleding van calciumcarbonaat op gang te brengen. Na enige tijd is er een evenwicht



Nu geldt

$$-\Delta H / T + \Delta S = 0$$

Hierin vullen we de bekende gegevens in.

$$-178\,000 / T + 164 - 8,315 \ln p = 0$$

$$\ln p = (-178 \cdot 10^3 / T + 164) / 8,315$$

Nu kunnen we voor iedere temperatuur uitrekenen hoe hoog de druk van de koolstofdioxide is, wanneer het evenwicht eenmaal is ingesteld. Voor $T = 1100 \text{ K}$ (827°C) vinden we bij voorbeeld $\ln p = 0,26$ en $p = 1,3 \text{ bar}$, dat is dus net iets hoger dan de druk van de atmosfeer.

50. Vraag

- Bereken zelf de evenwichtsdruk van de koolstofdioxide bij $T = 1200 \text{ K}$.
- We kijken naar het fase-evenwicht



Voor de fase-overgang van water naar damp geldt $\Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$ (Binas, tabel 59B). Voor de overgang van water naar damp is $\Delta S = +119 - R \ln p$ met ΔS gegeven in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ en p in bar. R is weer de gasconstante.

Bereken de druk van waterdamp boven water bij 20°C (de verzadigingsdruk van water bij 20°C).

Ook hier geldt: eigenlijk moet je rekenen met p/p_0 in plaats van met p in bar.

8.5 Evenwichten en temperatuur

Uit paragraaf 8.4 blijkt dat de ligging van het evenwicht afhangt van de temperatuur. Wanneer men de temperatuur verhoogt, nadat het evenwicht al is ingesteld, komt er tijdelijk weer een reactie op gang tot er een nieuw evenwicht is bereikt. Wanneer de heenreactie (de reactie naar rechts) een positieve ΔS heeft, dan zal bij een hogere temperatuur de entropieterm tijdelijk de overhand krijgen, doordat $\Delta H/T$ nu kleiner is geworden (ΔH is ook positief). Dat betekent dat de reactie naar rechts zal plaatsvinden tot het nieuwe evenwicht is bereikt. Men zegt dan dat het evenwicht naar rechts is verschoven. Wanneer de terugreactie (de reactie naar links) een positieve ΔS heeft, dan zal bij temperatuurverhoging het evenwicht juist naar links verschuiven.

Dit zijn de vuistregels:

- Bij temperatuurverhoging verschuift het evenwicht in de richting met de positieve ΔS (en die heeft ook een positieve ΔH).
- Bij temperatuurverlaging verschuift het evenwicht in de richting met de negatieve ΔS (en die heeft ook een negatieve ΔH).

51. Vraag

Voorspel of de onderstaande evenwichten bij temperatuurverhoging naar links of naar rechts zullen verschuiven.

- $2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- $\text{AgCl} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$
- $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$
- $\text{C} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$

52. Vraag

Vluczout heeft de formule $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Het zout ruikt naar ammoniak en als je het in een open vat bewaart, verdwijnt het langzaam door een ontledingsreactie, waarbij drie gassen ontstaan. De reactie is endotherm.

- Waarom is er voor deze reactie energie nodig (in de vorm van warmte)?
- Geef de reactievergelijking.
- Neemt de entropie toe of af bij de reactie?
- Waar werd vluczout vroeger voor gebruikt?
- Waarom verdwijnt het vluczout niet als het in een gesloten vat wordt bewaard?

8.6 Samenvatting en portfolio

Met behulp van de grootte enthalpie en de Tweede hoofdwet is te voorspellen hoe chemische reacties verlopen.

In het afgelopen hoofdstuk ben je te weten gekomen wanneer processen wel of niet spontaan kunnen plaatsvinden. Dat heeft te maken met de grootteverhouding van de verandering van de enthalpie en van de entropie van het systeem. Verloopt de reactie endotherm of exotherm en neemt de entropie van het systeem toe of juist af?

In hoofdstuk 7 heb je in je portfolio een aantal processen genoteerd, die ogenschijnlijk niet de Tweede hoofdwet van de thermodynamica volgen. Twee van die processen waren de vorming van organische moleculen uit anorganische moleculen en de vorming van complexe organische moleculen uit minder complexe organische moleculen.

Bespreek met je groep de volgende vragen:

- Hoe komt het dat de genoemde processen niet spontaan kunnen verlopen?
- Hoe komt het dat deze processen toch verlopen?
- Wat betekent dit voor de maakbaarheid van een levende cel?

Noteer je bevindingen in je portfolio. Je hebt ze nodig voor je eindopdracht.

In hoofdstuk 9 zal gekeken worden naar reacties in cellen en organismen. Daarbij zal een nieuwe grootheid geïntroduceerd worden die gekoppeld is aan de uitdrukking “ $-\Delta H / T + \Delta S$ ”.

9 Onwaarschijnlijk leven(d)

If we could see the miracle of a single flower clearly, our whole life would change.

Buddha

In het begin van deze module heb je gezien dat het zeer onwaarschijnlijk is dat een wolkje “deodorant” in een hoek van het lokaal blijft en zich niet verspreidt.

Op een onbeduidend planeetje ergens in het heelal gebeurt echter iets dat nog veel onwaarschijnlijker lijkt: atomen klonteren aan elkaar tot steeds complexere eenheden die kunnen repliceren, die informatie over hun samenstelling doorgeven aan volgende ‘generaties’, die samenleven in paren, scholen, kuddes en steden, communiceren door middel van diverse signalen en die in staat zijn om de samenstelling van de biosfeer te beïnvloeden.

Deze organismen moeten een voortdurende strijd leveren tegen de dreiging van entropietoename waardoor hun bijeengegaarde opeenhoping van stoffen, energie en informatie, als zij de strijd verliezen, weer op zal gaan in de wijde omgeving. Het lijkt erop dat de Tweede hoofdwet niet opgaat voor de orde die DNA-moleculen weten te scheppen in levende wezens (naar: Schrödinger, What is life? 1944, pag 27).

In dit hoofdstuk over entropie en leven, passeert een aantal voorwaarden de revue waaraan moet worden voldaan voor het bestaan en de ontwikkeling van levensvormen. Om de ‘strijd’ tegen de entropieverhoging te winnen, moeten organismen voortdurend energie opnemen, omzetten in een bruikbare vorm en ook energie, in een of andere vorm, aan de omgeving afgeven. Dit wordt geïllustreerd aan de hand van het fotosyntheseprocess bij planten. Planten en dieren halen de energie voor hun opbouw uit de dissimilatie van glucose. De stof ATP en membranen spelen daarbij een belangrijke rol. Bij omzetting van energie gaat altijd energie verloren. Dat heeft gevolgen voor het rendement van die omzettingen. In het laatste gedeelte van dit hoofdstuk komt de rol van informatieoverdracht aan de orde en wordt de intrigerende vraag opgeworpen hoe de overgang van toenemende naar afnemende entropie, van niet-leven naar leven, plaats heeft kunnen vinden.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- bij de fotosynthese aangeven hoe voldaan wordt aan de Tweede hoofdwet
- het verband tussen Gibbs energie en entropie aangeven
- uitleggen hoe de licht- en donkerreactie gekoppeld zijn

- aangeven wat de rol van ATP is
- schematisch aangeven hoe ATP en glucose gevormd worden bij de fotosynthese
- schematisch aangeven hoe glucose dissimileert
- berekeningen maken over rendement
- aangeven wat de rol van membranen is
- het verband tussen informatie en leven beschrijven
- voorwaarden voor het voortbestaan van leven geven.

9.1 Levende systemen en entropie

Een levend systeem (cel, organisme) is een zeer georganiseerd geheel. Het DNA dat zich in elke cel bevindt is op een geordende manier opgebouwd: elk atoom heeft een bepaalde plaats in het DNA. Ook de cel als geheel heeft een onwaarschijnlijk grote ordening.

Elke cel en elk organisme vormt een open systeem dat stoffen en energie uitwisselt met de buitenwereld. Binnen de cel vinden voortdurend scheikundige reacties (stofwisseling) plaats. Bij de **dissimilatie** worden grotere moleculen afgebroken tot kleinere. Bij **assimilatie** worden uit kleine moleculen grotere moleculen gemaakt (synthese). Als de assimilatie de dissimilatie overtreft vindt er groei plaats. Daarbij is er netto afname van entropie van het organisme. In grotere, meercellige organismen worden de cellen bij elkaar gehouden in een geordend geheel. Bij de opbouw en het bestaan van een organisme neemt de entropie van de stoffen en de structuren die bij de opbouw betrokken zijn dus af. Dit lijkt bij een organisme allemaal vanzelf te gaan. In de voorgaande hoofdstukken hebben we echter gezien dat voor elk proces geldt dat het alleen verloopt als de entropie toeneemt.

Hoe krijgen cellen en organismen het dan toch voor elkaar om zich te vormen en te handhaven? De entropie van het organisme moet onwaarschijnlijk laag blijven.

De truc schuilt hem daarin dat de entropie binnen het systeem van de cel of van het organisme best kan afnemen, als daar maar een toename van de entropie buiten het systeem tegenover staat. De totale entropie (binnen + buiten) neemt dan toch toe en het proces is niet in strijd met de Tweede hoofdwet die zegt dat bij alle irreversibele processen de (totale) entropie van het heelal toeneemt.

9.2 Energieomzetting en entropieverandering bij fotosynthese

Het **fotosyntheseprocess** zorgt voor de koolstofassimilatie: de vorming van glucose uit kooldioxide en water. Glucose kan worden omgezet in zetmeel of vet en in die vorm als reservevoedsel worden opgeslagen. De verbranding (dissimilatie) van glucose levert vervolgens de energie voor de

voortgezette assimilatie van gecompliceerde organische stoffen (eiwitten bijvoorbeeld) bij zowel planten als organismen die andere organismen als voedselbron gebruiken.

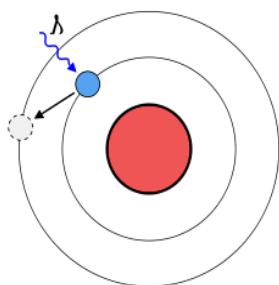
Energieomzetting

Bij fotosynthese wordt stralingsenergie van de zon omgezet in chemische energie (biomassa). Dit gebeurt onder andere in de chloroplasten (bladgroenkorrels) van groene planten. Zonder in te gaan op alle details van de fotosynthese, is er al het een en ander te zeggen over energieomzetting en entropieverandering.



Figuur 26: zelfs de fotosynthese houdt een keer op.
Bron: "De betacanon van Fokke en Sukke", Reid, Geleijnse & van Tol, Uitgeverij Catullus

In planten wordt opgenomen stralingsenergie omgezet in geconcentreerde chemische energie. Daarbij daalt de entropie van de plant (systeem). Voor groene planten (foto-autotrofe = zelfvoedende organismen) is zonnestraling de bron van de entropieverlaging. Met behulp van de geabsorbeerde zonne-energie en koolzuurgas en water wordt in de fotosynthese glucose (suiker) gesynthetiseerd.



Figuur 27: een elektron komt in een aangeslagen toestand. Bron: <http://www.wikipedia.org>

De energieomzetting geschiedt in de fotosynthese. Fotonen, uit het zonlicht (stralingsenergie) die op de plant vallen, worden opgenomen (absorptie). De plant neemt fotonen uit het blauwe en rode licht op. Straling met alleen die energie en de golflengte is in staat om elektronen van het chlorofyl in een zogenaamde aangeslagen toestand te brengen. Zie Binas tabel 71: Absorptiespectra van chlorofyl-a en chlorofyl-b. In figuur 27 is schematisch aangegeven hoe door absorptie van straling met de juiste golflengte (λ) een elektron in een atoom op een hoger energieniveau kan komen; in een zogenaamde aangeslagen toestand komt.

De plant reflecteert echter ook weer een deel van het ontvangen zonlicht als groen licht en warmtestraling in de vorm van infrarode straling.

Entropieverandering

Bij de lichtabsorptie ontstaat een aanzienlijke entropietoename van het heelal. Dit is als volgt te verklaren.

De energie van fotonen is recht evenredig met de frequentie van het licht en omgekeerd evenredig met de golflengte.

12. Natuurkunde: energie van fotonen

Ter herinnering:

$$E = h \cdot f \quad (19)$$

en er geldt

$$c = f \cdot \lambda \quad (20)$$

waarin:

- E = de energie van een foton in joule (J)
- h = de constante van Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
- f = de frequentie van het foton in hertz (Hz)
- c = de lichtsnelheid ($3,00 \cdot 10^8$ m/s)
- λ = de golflengte in meter (m).

Voor dezelfde hoeveelheid energie zijn er minder fotonen nodig van een hoge frequentie dan van een lage frequentie. De frequentie van het geabsorbeerde zonlicht is hoger dan de frequentie van het licht dat de plant reflecteert het heelal in. Bij de lichtabsorptie en reflectie is er als het ware een omzetting van energierijke fotonen naar fotonen met een lagere energie.

Er worden daardoor veel meer fotonen gereflecteerd dan geabsorbeerd: de entropie van de omgeving neemt daardoor toe. Deze toename is groter dan de entropieverlaging in de plant. De totale entropie (omgeving + systeem) neemt toe en er is voldaan aan de Tweede hoofdwet.

Ook de wet van behoud van energie geldt: er gaat geen energie verloren. Een deel van de straling wordt omgezet in chemische energie voor de plant en een ander deel wordt omgezet in stralingsenergie of warmte.

53. Vraag

Volgens de Eerste hoofdwet gaat energie nooit verloren. Toch wordt vaak gezegd dat er energie verloren gaat in de vorm van warmte. Leg uit waarom het woord “verloren” gebruikt wordt.

54. Vraag

- a. Bereken de energie van 1 mol fotonen met een golflengte van blauw licht. Neem hiervoor een golflengte van 500nm.

- b. Bereken hoeveel mol fotonen met een golflengte van 800nm dezelfde hoeveelheid energie hebben.

55. Vraag

- a. Zijn, bij voldoende zonneschijn, de “verliezen” een probleem voor planten?
- b. Hoe ervaren de gebruikers van de stoommachine of brandstofmotoren dergelijke “energieverliezen”?

Een deel van de energie gaat dus ‘verloren’ als stralingsenergie of warmte. De glucose die bij de fotosynthese wordt gemaakt is echter wel energie die voor het organisme zeer goed bruikbaar is; in de glucose is chemische energie opgeslagen. Je zou kunnen zeggen dat dit energie is met een hoge kwaliteit terwijl de warmte die bij het proces ontstaat een lage kwaliteit heeft.

Na een omzetting resteert er voor het organisme een bruikbare hoeveelheid energie, deze wordt in de biologie aangeduid als de **Gibbs energie**.

9.3 Entropie en Gibbs energie

Om goed te kunnen begrijpen hoe de verschillende processen binnen een cel of een organisme kunnen plaatsvinden zonder dat de Tweede hoofdwet geschonden wordt, wordt er in de biologie veel met de zogenaamde “Gibbs energie” (G) gewerkt. Deze energie is genoemd naar de Amerikaanse scheikundige en natuurkundige Josiah Willard Gibbs (1839-1903).

In hoofdstuk 8 is al bekeken onder welke voorwaarde natuurlijke processen verlopen: volgens de Tweede hoofdwet moet de totale entropie altijd toenemen. In formulevorm hebben we dat weergegeven als:

Totale entropie > 0 betekent:

$$\Delta S_{\text{systeem}} - \Delta H_{\text{systeem}} / T > 0$$

$(-\Delta H_{\text{systeem}}/T)$ is gelijk aan de verandering van de entropie van de omgeving).

Deze voorwaarde geldt vanzelfsprekend ook voor de reacties in een cel.

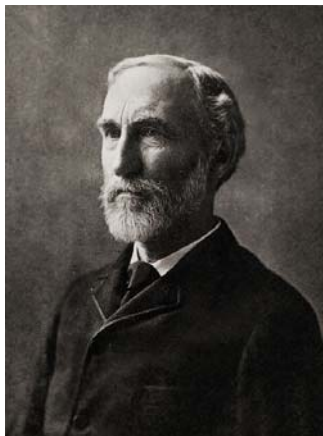
Na vermenigvuldigen met T kunnen we de vergelijking ook schrijven als;

$$T\Delta S_{\text{systeem}} - \Delta H_{\text{systeem}} > 0$$

(Bedenk T is altijd positief.)

De verandering van de Gibbs energie is gedefinieerd als:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{systeem}} - T\Delta S_{\text{systeem}} \text{ of } \Delta G = -T\Delta S_{\text{systeem}} + \Delta H_{\text{systeem}} \quad (21)$$



Figuur 28: Josiah Willard Gibbs. Bron: <http://www.wikipedia.org>

In plaats van $T\Delta S_{\text{systeem}} - \Delta H_{\text{systeem}} > 0$ kunnen we dus ook schrijven:

$$\Delta G < 0 \quad (22)$$

Bij stofwisselingsprocessen met een afname van de entropie van het systeem (organisme) en toename van de totale entropie (systeem + omgeving volgens de Tweede hoofdwet) moet de verandering van de Gibbs energie dus kleiner zijn dan 0 (De Gibbs-energie moet afnemen).

De Gibbs energie wordt ook wel de 'vrije energie' genoemd. Het is als het ware de 'vrije', nuttig besteedbare energie die (voor het organisme, het systeem) behouden blijft voor een volgende stap in het omzettingsproces. Bij elke stap waarbij de entropie van het systeem afneemt (en de term $-T\Delta S_{\text{systeem}}$ dus positief is) moet $\Delta H_{\text{systeem}}$ meer afnemen om te zorgen dat ΔG kleiner dan 0 wordt. De grootte $\Delta H_{\text{systeem}}$ neemt af als er warmte uit het systeem naar de omgeving gaat. Kortom: de Gibbs energie neemt af als er warmte (vorm van energie) afgegeven wordt aan de omgeving. Deze energie is dus niet meer bruikbaar voor het systeem of het organisme.

Bij berekeningen wordt ΔG gerelateerd aan het aantal deeltjes in mol.

56. Vraag

- Welke eenheid heeft de grootte entropie, S ?
- Welke eenheid heeft de grootte Gibbs energie, G ?

Koppeling van reacties met positieve en negatieve Gibbs energie

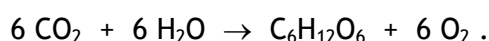
Vanaf nu zal er gewerkt worden met ΔG en niet meer met verandering van de entropie. Het blijkt dat in organismen op tal van plaatsen sprake is van koppeling van reacties. Bij een aantal synthesesreacties van belangrijke stoffen in de cel (DNA, eiwitten) neemt de Gibbs energie toe ($\Delta G > 0$). Normaal kunnen die reacties dus niet verlopen. Reacties waarbij de Gibbs energie toeneemt worden daarom in cellen gekoppeld aan reacties waarbij de Gibbs energie afneemt. Als, door die koppeling, de totale afname de toename overtreft ($\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$), dan kan de reactie met een positieve ΔG toch verlopen. De koppeling van reacties met positieve en negatieve Gibbs energie is dus essentieel voor de groei van organismen.

De fotosynthese staat aan de basis van alle voedselketens en de opbouw van biomassa. Zij zou zonder koppeling van reacties niet kunnen verlopen. In paragraaf 9.4 kijken we daarom in detail naar gekoppelde reacties bij de fotosynthese.

9.4 Koppeling van reacties bij fotosynthese

Nog even ter herinnering: bij de fotosynthese wordt glucose gevormd. Glucose is de bouwsteen voor organische stoffen (cellulose bijvoorbeeld) en energievoorraden in planten (suiker, zetmeel).

De 'overall'-reactie van de fotosynthese is:

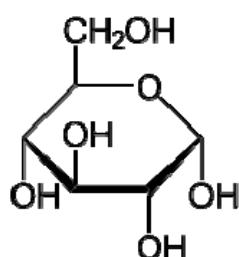


De vorming van glucose blijkt via vele tussenstappen te verlopen.

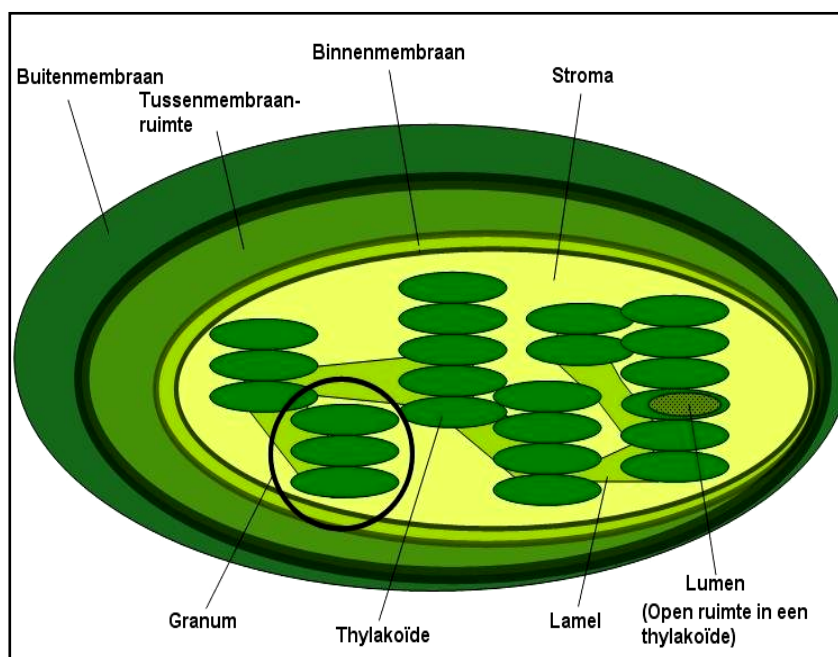
De vorming van glucose bestaat uit twee gekoppelde reacties, de zogenaamde **licht- en donkerreactie** (ook: lichtonafhankelijke reactie genoemd).

Deze reacties vinden naast elkaar plaats in de chloroplasten (bladgroenkorrels). Zie afbeelding chloroplast.

Omdat voor het verloop van deze reacties membranen nodig zijn, bevinden zich in een chloroplast vele thylakoïden. Elk thylakoïd heeft een membraan met een binnenzijde (lumen) en een buitenzijde waar zich het stroma (vloeistof) van de chloroplast bevindt.



Figuur 29:
structuurformule van
een glucosemolecuul
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Bron:
[http://www.wiki
pedia.org](http://www.wikipedia.org)



Figuur 30: de bouw van een chloroplast. Bron: <http://wikivisual.com/>

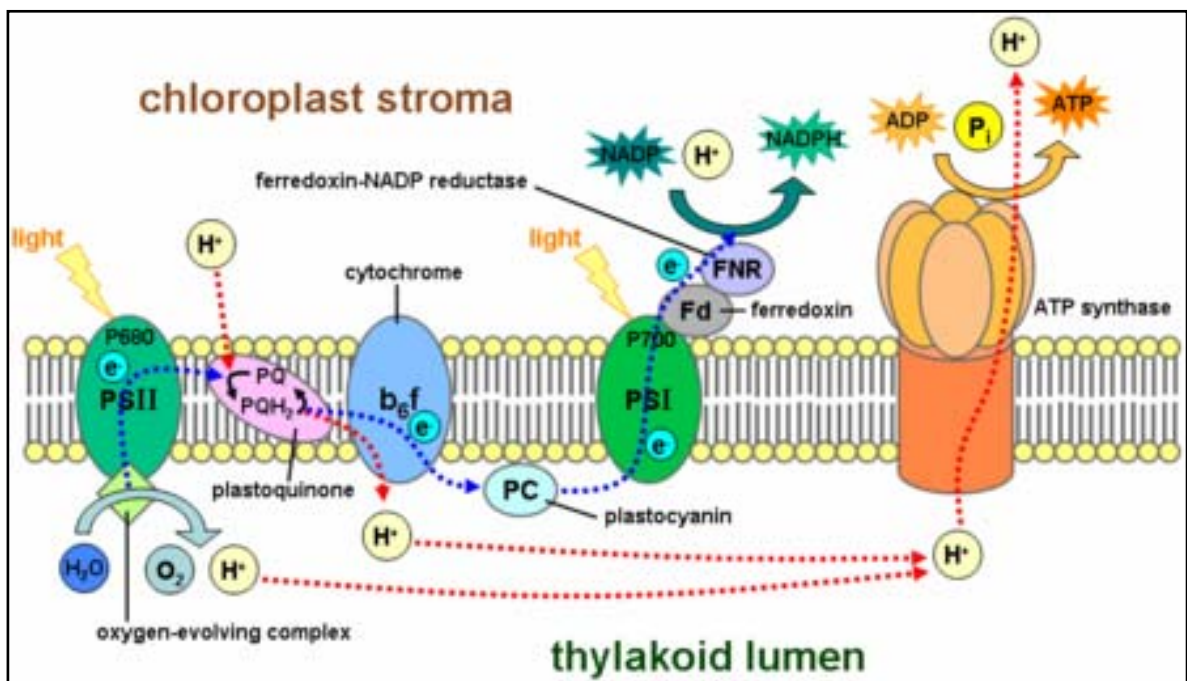
Op de membranen van de thylakoïden en in het stroma (plasma van de bladgroenkorrel) vinden de fotosynthesereacties (licht- en donkerreactie) plaats.

In Binas in tabel 69A zie je nogmaals een chloroplast maar nu met de energieomzettingen en beginstoffen en eindproducten van de reacties die plaatsvinden. Via ►URL17 vind je een mooie animatie van het fotosyntheseproces.

In tabel 69A is te zien dat er energie uit het opvallende licht wordt opgenomen en dat er stoffen uitgewisseld worden met de omgeving. Bovendien zie je hoe de zogenaamde lichtreactie gekoppeld is aan de donkerreactie. Er vindt voortdurend uitwisseling plaats van NADPH, H^+ , NADP^+ , ATP en $\text{ADP} + \text{P}_i$ tussen de lichtreactie en de donkerreactie. De licht- en donkerreactie gaan we apart bekijken.

Lichtreactie: vorming ATP en NADPH, H^+ door chemi-osmose (lit 2; Binas tabel 69 B2)

Bij de **lichtreactie** wordt stralingsenergie omgezet in de energiedrager **ATP** (en NADPH, H^+). Met behulp van de energie van het geabsorbeerde licht wordt water gesplitst. Daarbij ontstaat zuurstof (O_2). Daarnaast ontstaan twee protonen (H^+) en twee elektronen (e^-). De elektronen worden via een aantal enzymen over het thylakoïdmembraan verplaatst naar het reactiecentrum (PB-I). Er ontstaat een potentiaalverschil tussen de binnenzijde (lumen) en de buitenzijde (chloroplast stroma) van het thylakoïd. Zie figuur 31.



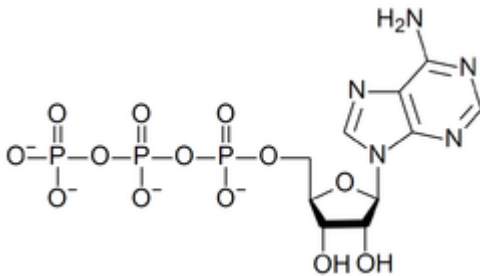
Figuur 31: elektronentransport over een thylakoïd membraan in chloroplast bij de lichtreactie van de fotosynthese. Bron: <http://www.wikipedia.org>

Bij lichtverzadiging kan de doorvoer wel 600 eV/s bedragen. Bij elke stap van deze elektronen-transport-keten verliezen de elektronen een beetje energie. Deze energie wordt gebruikt om een H^+ gradiënt over het membraan te creëren (**protonenpomp**). De protonen hopen zich op aan de binnenzijde van het membraan. Tijdens fotosynthese is de pH binnen het thylakoïd 6 en erbuiten 8. Dit verschil in ladingconcentratie levert een potentiaalverschil van 120mV. Hier zien we dus het omgekeerde van

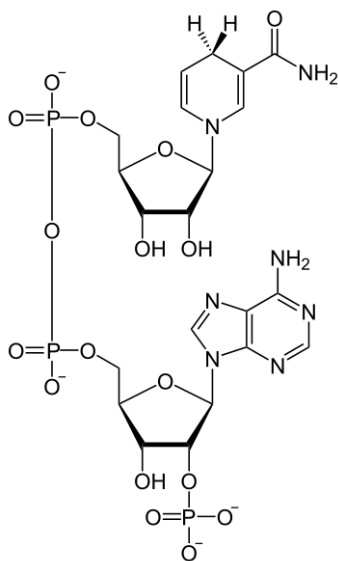
diffusie; er wordt een concentratieverschil van waterstofionen geschapen waarvoor energie nodig is. Deze energie komt weer vrij bij de diffusie van de waterstofionen.

57. Vraag

Leg met behulp van het entropiebegrip uit dat er energie nodig is om het verschil in ladingsconcentratie te handhaven.



Figuur 32: structuur van een molecuul ATP (Adenosinetriphosfaat). Links staan de drie fosfaatgroepen: tri-fosfaat. Na afsplitsing van een fosfaatgroep (defosforylering) ontstaat Adenosine- di-fosfaat (ADP). Bron: <http://www.wikipedia.org>



Figuur 33: structuurformule van NADP⁺. Bron: <http://www.wikipedia.org>

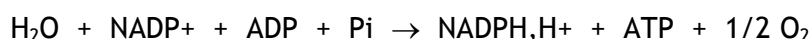
De protonen kunnen het thylakoïdmembraan alleen passeren via het enzym **ATP-synthetase** ('poortje' rechts in de afbeelding) in het membraan. Bij binding van ADP met een fosfaat (PO_4^{3-}) wordt dan ATP gevormd, de energiedrager in de cel. Dit proces heet **chemi-osmose** en wordt, behalve in de membranen van de chloroplasten, ook gebruikt in de membranen van de mitochondriën voor de aanmaak van ATP. Zie ook Binas tabel 68D, oxidatieve fosforylering, ademhalingsketen.

De stoffen ATP en ADP spelen een belangrijke rol bij de fotosynthese. In figuur 32 en 33 zie je de structuurformules van ATP en NADP⁺.

NADP⁺ kan met behulp van twee protonen (H^+ -ionen) gereduceerd worden tot NADPH, H^+ . De protonen binden dan aan de PO_4 -groep aan de onderkant van de structuurformule in de afbeelding (zie ook Binas, tabel 67F)

Voor een goed verloop van het proces is dus een membraan nodig met een binnen- en buitenzijde. Het potentiaalverschil wordt gebruikt om ATP te vormen uit ADP + Pi (P inorganic=fosfaat: PO_4^{3-}). Hierbij wordt ook NADPH, H^+ gevormd dat in de donkerreactie nodig is voor de hydrolyse (defosforylering) van ATP.

Uiteindelijk ontstaan bij de lichtreactie uit een molecuul water, een molecuul NADP⁺, een molecuul ADP en een fosfaat-ion, met behulp van lichtenergie, één molecuul NADPH, H^+ , één molecuul ATP en een half molecuul O_2 .



Zuurstof wordt als 'afvalproduct' van dit proces afgevoerd. De (gebonden) protonen en de moleculen ATP worden gebruikt in de donkerreactie, waar samen met opgenomen CO_2 uiteindelijk glucose wordt gevormd. Voor de

donkerreactie is geen licht nodig, vandaar de naam, maar vindt wel onder licht plaats, omdat het gevoed wordt door de lichtreactie. Voor elk molecuul zuurstof ontstaan dus twee ATP moleculen en twee moleculen NADPH, H⁺.

Donkerreactie: vorming van glucose in de Calvincyclus

In de Calvincyclus (*donkerreactie*) worden CO₂-moleculen gereduceerd en aaneengeregend tot uiteindelijk glucosemoleculen. De hiervoor benodigde energie en protonen zijn afkomstig van de ontleding van ATP in ADP + Pi en van NADPH, H⁺ in NADP⁺ en 2H. De ATP en NADPH, H⁺ worden, zoals hierboven beschreven, gevormd door chemi-osmose over het thylakoïdmembraan bij de lichtreactie. (Zie ook bijlage 5.) De stoffen NADPH en ATP spelen een essentiële rol bij het doorgeven van de entropieverlaging van de lichtreactie naar de donkerreactie.

Synthese van glucose

Glucose ontstaat in een aantal stappen. Na reductie van CO₂ wordt het C-atoom gebonden aan een C5-keten tot een C6-molecuul, dat onmiddellijk uiteenvalt in twee C3-moleculen. Deze triosefosfaten kunnen buiten de chloroplast gebruikt worden als bouwsteen voor complexere moleculen. Een aantal van de triosefosfaten wordt hergebruikt om de C5-moleculen te genereren die nodig zijn voor het opnemen van door reductie van CO₂ ontstane C-atomen. De fosforylering en reductie van de twee C3-moleculen kost twee ATP en twee NADPH, H⁺. Voor de vorming van de C5-suiker is óók nog één ATP nodig. Zie ook Binas, tabel 69C.

Voor elk molecuul CO₂ dat gebruikt wordt in de suikersynthese, zijn dus twee NADPH, H⁺-moleculen nodig en drie ATP-moleculen om de synthese mogelijk te maken! Er zijn zes CO₂-moleculen nodig om één molecuul glucose te vormen.

Conclusie: de koppeling van licht- en donkerreactie

Het is nu mogelijk alle reacties bij elkaar te zetten en per reactie de verandering van de Gibbs energie te berekenen. Dit is hieronder gebeurd.

reactievergelijkingen	verandering van Gibbs energie
$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$	$6 * 476 = +2856 \text{ kJ mol}^{-1}$
$12 \text{ NADPH, H}^+ + 12 \text{ H}^+ + 6 \text{ O}_2 \rightarrow 12 \text{ NADP} + 12 \text{ H}_2\text{O}$	$12 * -240 = -2880 \text{ kJ mol}^{-1}$
$18 \text{ ATP} + 18 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 18 \text{ ADP} + 18 \text{ P}_i$	$18 * -45 = -810 \text{ kJ mol}^{-1}$
totaal: $+2856 - 3690 = -834 \text{ kJ mol}^{-1}$	

De totale verlaging van de Gibbs energie bij deze omzettingen, is 834 kJ per mol glucose. Door de koppeling is de eerste reactie waarbij de Gibbs energie toeneemt, wat in strijd is met de Tweede hoofdwet, toch mogelijk.

58. Vraag

- Ga na hoeveel mol ATP gehydrolyseerd ('verbruikt') wordt bij de vorming van één mol glucose uit 3-glyceraldehyd-3-fosfaat. Bij de hydrolyse van ATP komt (onder de omstandigheden in de cel) 45 kJ per mol vrij. Bereken daarmee hoeveel kJ energie nodig is voor de vorming van één mol glucose in de donkerreactie van de fotosynthese.
- Bereken de afname van de entropie bij de vorming van glucose. Gebruik hiervoor de absolute entropieën die je kunt vinden in je Binas. De absolute entropie van glucose = $212 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

9.5 Dissimilatie van glucose

Koppeling van stofwisselingsreacties aan ATP

Bij zuurstofverbruikende organismen vindt dissimilatie van glucose plaats voor de productie van ATP. **Autotrofe** organismen (planten bijvoorbeeld) gebruiken de glucose afkomstig van de koolzuurassimilatie. Bij **heterotrofe** organismen (bijvoorbeeld dieren) zit de aangevoerde energie voor het levende systeem in het voedsel, bestaande uit organische stoffen. Die verbranding van glucose vindt voor het grootste deel plaats in de citroenzuurcyclus (Krebscyclus) op de membranen van de mitochondriën in het celplasma.

59. Vraag

Organismen met ademhaling dissimileren ('verbranden') glucose met behulp van zuurstof in een aantal stappen in de glycolyse en de citroenzuurcyclus (Binas, tabel 68A, 68C). Koolzuurgas, water en ATP zijn de eindproducten van deze omzetting.

Bereken met behulp van de gegevens over de verandering van de vrije Gibbs energie (conclusie licht- en donkerreactie en tabel 68A) het rendement van de dissimilatie van glucose.

Het voedsel dat je eet heeft een lage entropie: het bevat onwaarschijnlijk geordende structuren. Tijdens de verbranding van het voedsel komt er warmte vrij. Deze warmte geef je af aan je omgeving. De entropie van de omgeving stijgt, maar jouw entropie blijft laag. Er is voldaan aan de Tweede hoofdwet: de entropie van jou opgeteld bij de entropie van je omgeving neemt toe. Op het moment dat de voedselopname stopt wordt de entropie van het systeem niet meer verlaagd en zal de entropie spontaan toenemen: de structuren vallen uit elkaar.

9.6 De rol van ATP

Veel reacties in de cel die niet spontaan verlopen, worden gekoppeld aan de hydrolyse (ontleding met behulp van water) van ATP, de belangrijkste energiedrager in de cellen van alle organismen. Deze hydrolyse van ATP levert onder de omstandigheden in de cel ongeveer 45 kJ Gibbs energie per mol op.

Bij de oxidatie van glucose op de membranen van de mitochondriën, wordt ATP gevormd (Binas tabel 68, dissimilatie glucose, oxidatieve fosforylering). Dit ATP is op allerlei plaatsen in de cel inzetbaar als energiebron voor de synthese van uiteenlopende celbestanddelen en voor het handhaven van concentratieverschillen.

Bij de bespreking van de details van de fotosynthese bleek de belangrijke rol van het molecuul ATP als energiedrager en bij de synthese van organische stoffen en het laag houden van de entropie van een organisme. De membraangebonden reacties verlopen alleen door koppeling aan de hydrolyse van ATP.

60. Vraag

Per dag wordt er, in je lichaam, ongeveer 5000 kJ aan Gibbs energie geleverd door omzetting van ATP. Gemiddeld is er ongeveer 0,1 mol ATP echt aanwezig in je lichaam. Bereken het aantal keren per dag dat deze hoeveelheid ATP wordt gerecycled als je aanneemt dat 1 mol ATP maximaal 50 kJ per mol levert.

9.7 De rol van membranen

Een voorwaarde voor overleving van een levend systeem is de afscheiding van de levende wereld ten opzichte van de niet-levende wereld door middel van membranen om de status quo te handhaven en uit te bouwen. Levende systemen zijn noodgedwongen halfopen systemen die zichzelf beschermen en voortdurend energie en stoffen uitwisselen met hun omgeving. Er moet altijd een energiebron beschikbaar zijn.

Je verwacht dat concentratieverschillen door diffusie snel vereffend zullen worden, maar door de cel worden deze verschillen vaak juist in stand gehouden.

Behalve voor de opbouw van complexe moleculen, wordt ATP ook gebruikt als energiebron om wenselijke concentratieverschillen van stoffen binnen en buiten de cel, over de celmembraan, te handhaven. Dit handhaven van het concentratieverschil kost energie want de Tweede hoofdwet schrijft voor dat de entropie toeneemt en dat dus concentratieverschillen verdwijnen. Hierdoor kan de cel de opname en afgifte van stoffen actief regelen (actief transport tegen de concentratiegradiënt in). Dit betekent een afname van de entropie binnen het systeem van de cel. Hier moet een toename van de entropie buiten de cel tegenover staan, anders kan het proces niet plaatsvinden.

Natrium-Kalium-pomp

De protonenpomp over een membraan bij de vorming van ATP in de bladgroenkorrels en de mitochondrien is al aan de orde geweest bij de chemi-osmose. Een ander bekend voorbeeld van actief transport (kost energie, tegen de concentratiegradiënt in) is de gecombineerde **natrium-kalium pomp** van de cel. (Binas, tabel 88E). De energie die dit kost is ongeveer een derde van het gemiddeld energieverbruik door de cel. Deze 'pomp' zorgt er, met name bij zenuwcellen, voor dat steeds natriumionen naar buiten, en kaliumionen de cel in gepompt worden. Daarvoor zorgen speciale eiwitten in het celmembraan. Steeds worden drie ionen natrium naar buiten en twee kaliumionen naar binnen gepompt. Elke slag van de pomp kost de cel één ATP. Hiermee creëert de cel een potentiaalverschil tussen binnen en buiten.

9.8 Het rendement van energieomzettingen bij de fotosynthese

Bij de omzetting van straling als energiebron naar biomassa treden bij elke stap 'verliezen' op. Het rendement van de omzetting van zonnestraling naar de energierijke stof ATP, wordt geschat op 28 %. Het netto-rendement van de omzetting van de totale instraling naar uiteindelijke biomassa wordt geschat op 3-6 %. (Het rendement geeft aan welk deel van de totale energie-input behouden ofwel beschikbaar blijft voor het organisme.) Verliezen treden op doordat de membranen van de chloroplasten alleen bepaalde fotonen met de juiste golflengten uit het zonlicht absorberen. Daarnaast komen niet alle fotonen van de juiste golflengte op de juiste plaats van het fotosynthesesysteem terecht. Een deel van de energie is nodig voor het omzettingsproces zelf en een deel wordt afgegeven aan de omgeving. Ook de definitie van 100% rendement levert verschillen op. Je kunt als 100% álle op het blad vallende straling nemen of alleen dát deel van het spectrum met de passende golflengte voor de fotosynthesepigmenten.

In het veld wordt het rendement van de fotosynthese ook beïnvloed door de lichtintensiteit, de stand van de bladeren en de beschikbaarheid van water en koolzuurgas.

9.9 Informatie en leven

DNA: de taal van het leven

De volgorde van de nucleotiden in het DNA bevat informatie over de vorm en het functioneren van een organisme. Door replicatie en deling wordt deze informatie doorgegeven aan nieuwe cellen en nieuwe generaties. De eerste cel na de bevruchting (zygote) bevat vaak weinig meer dan informatie, in de vorm van DNA, voor de vorming van een nieuw organisme. Volgens het standaardmodel coderen tripletten van drie verschillende nucleotiden voor 20 verschillende aminozuren. De zo gevormde ketens van

aminozuren vormen de eiwitten die cellen nodig hebben voor hun functioneren. Volgens deze zienswijze is het DNA 'de taal van het leven'. De informatie in het DNA maakt de levensvorm voorspelbaar en zorgt daarmee voor negatieve entropie. Goede informatie geeft met waarschijnlijkheid 1, aan hoe iets er uitziet. Zonder die informatie is leven onbestaanbaar. Op het verband tussen informatie en entropie wordt verder ingegaan in hoofdstuk 11.

Uit moleculair biologisch onderzoek blijkt dat niet alleen de informatie van het DNA maar ook de cel zelf grote invloed heeft op de vorming van eiwitten. Bijvoorbeeld door de reparatie en aanpassing van de afgelezen aminozuurvolgorde. Het redactieproces (door de cel) kan zelfs zo ver gaan dat er een eiwit wordt aangemaakt dat niet meer met enige oorspronkelijke nucleotidensequentie overeenkomt. Het beeld van één-gen-één eiwit klopt daarmee niet meer. Het lijkt er zelfs op dat variatie niet alleen ontstaat door toevallige mutaties in het DNA, maar dat ook de cel variatie in de vorming van aminozuren toestaat door minder of geen reparaties uit te voeren.

In de evolutie zou de cel, naast de ontwikkeling van het DNA, wel eens een veel grotere rol kunnen hebben gespeeld dan we tot nu toe dachten. Deze hypothese lijkt waarschijnlijk als je bedenkt dat de overlevingskansen van een organisme groter worden als ze niet alleen gebaseerd zijn op een geërfd bouwschema van het DNA maar ook op informatie uit de dagelijkse werkelijkheid.

Informatie-uitwisseling

Overleven heeft te maken met het verzamelen van informatie over de omgeving. En daar op de juiste manier op te reageren. Elk organisme wisselt informatie uit met zijn omgeving.

Informatie is een vorm van negatieve entropie. Informatie gaat het verval naar de dodelijke gelijkheid tegen en is dus een van de factoren, die het leven mogelijk maken.

Een levend wezen is een entiteit die informatie opslaat (in de natuurkundige zin van dit woord), dat door middel van natuurlijke selectie bewaard blijft.

Het volgende citaat is van Norman Packard (1954 -):

“Biologische complexiteit heeft te maken met het vermogen om informatie te verwerken. Organismen zijn complexe dynamische systemen en de motor achter hun evolutie is een toegenomen vermogen tot informatieverwerking.”

Gell-Mann legt de brug naar menselijke organisaties.

“In de biologische evolutie wordt de ervaring van het verleden samengevat in een genetische boodschap die in het DNA is gecodeerd. Bij menselijke samenlevingen bestaat die samenvatting uit instituties, tradities en mythen. Dat zijn in wezen culturele vormen van DNA.”

Overleven is op een effectieve manier informatie verwerken uit de omgeving. Levende systemen zijn open systemen die informatie, energie en stoffen uit hun omgeving verwerken. De omgeving is dus nodig voor energie(voedsel), voor het verwerven van informatie en voor het laag houden van de entropie van het organisme.

9.10 Samenvatting en portfolio

In dit hoofdstuk is duidelijk geworden dat leven(d) slechts onwaarschijnlijk lijkt en dat de Tweede hoofdwet bij processen in cellen en organismen niet geschonden wordt.

De fotosynthese is het beginpunt van elke voedselketen. Hier worden anorganische stoffen omgezet in organische stoffen. Op het eerste gezicht is dat een flagrante schending van de Tweede hoofdwet van de thermodynamica, omdat daarmee de entropie van het systeem afneemt. Cruciaal bij de fotosynthese is de absorptie van fotonen door chlorofylmoleculen, waardoor elektronen in een aangeslagen toestand raken. De terugval van deze elektronen levert de energie, waardoor protonen -tegen een concentratiegradiënt in- het stroma van de thylakoïde in worden gepompt. Er ontstaat als het ware een stuwmeer van protonen binnen de thylakoïde. De energie die vrij komt, zodra de protonen de thylakoïde uitstromen, wordt gebruikt om van ADP ATP te maken. De ATP levert de energie om glucose te maken uit anorganische bestanddelen.

De gevormde glucose wordt in het cytoplasma afgebroken tot pyrodruivenzuur, hetgeen twee ATP oplevert. Bij prokaryoten (bacteriën) blijft het daarbij, bij eukaryoten (schimmels, planten en dieren) vindt een verdere afbraak plaats in de daar aanwezige mitochondriën. De elektronen die NAD^+ van glucose heeft afgeplukt worden nu door NADH doorgegeven aan een reeks van stoffen in de binnenmembraan van de mitochondriën. Uiteindelijk worden ze afgegeven aan zuurstof. De totale verandering hierbij aan Gibbs energie is $\Delta G = - 223 \text{ kJ mol}^{-1}$. De vrijgekomen energie wordt gebruikt om protonen vanuit de matrix van de mitochondriën naar de ruimte tussen de binnen- en buitenmembraan te pompen. In die ruimte ontstaat weer een stuwmeer aan protonen. Zodra deze protonen terugstromen naar de matrix komt er energie vrij, waardoor uit ADP ATP gemaakt kan worden. (Bij prokaryoten worden de protonen over de celmembraan naar buiten gepompt.)

De verandering aan Gibbs energie bij de totale afbraak van een mol glucose in CO_2 en H_2O is $\Delta G = + 2856 \text{ kJ mol}^{-1}$. De verandering aan Gibbs energie bij de omzetting van $\text{ADP} + \text{P}_i$ in ATP is $\Delta G = - 31 \text{ kJ mol}^{-1}$. Er wordt 38 mol ATP per mol glucose gevormd.

Beantwoord met je groep de volgende vragen:

- De vorming van ATP binnen de thylakoïden vindt plaats via een reeks aan elkaar gekoppelde stappen. Geef bij elk elke stap aan wat er met de entropie gebeurt.
- Doe hetzelfde voor de processen die plaats vinden in een mitochondrium.
- Bereken het rendement van de omzetting van glucose in ATP en vergelijk dat met de omzetting van de energie van benzine in een automotor (25 %). Welke conclusie kun je trekken? Waar blijft de rest van de energie? Wat kun je zeggen over de verandering van de totale entropie (systeem en omgeving)?
- In hoofdstuk 8 heb je voorspellingen gedaan of een proces al dan niet spontaan kon verlopen. Er waren vier mogelijkheden:
 - o $\Delta H < 0$ en $\Delta S > 0$
 - o $\Delta H > 0$ en $\Delta S > 0$
 - o $\Delta H < 0$ en $\Delta S < 0$
 - o $\Delta H > 0$ en $\Delta S < 0$
- Ga zowel voor de fotosynthese als voor de verbranding na onder welke categorie ze vallen en of ze al dan niet spontaan kunnen verlopen.
- Wat kun je zeggen over de verandering van de totale entropie (systeem en omgeving) van de fotosynthese?
- Wat kun je zeggen over de verandering van de totale entropie van fotosynthese en verbranding samen?
- In hoeverre wordt de Tweede hoofdwet van de thermodynamica geschonden, als je fotosynthese en verbranding samen neemt?
- Welke conclusies kun je nu trekken over het maken van een levend organisme?

Noteer je bevindingen in je portfolio en gebruik die voor je eindopdracht.

Eindopdracht

Inleiding

De mensheid heeft zich lange tijd bezig gehouden met de vraag wat leven nu eigenlijk is en eigenlijk is de vraag nog steeds niet geheel beantwoord. Hoe is het leven ooit ontstaan? En zijn wij ooit in staat zelf een levend organisme te maken?

Pythagoras (582 - 500 v. Chr.) dacht dat organismen een ziel hadden. Dat was volgens hem het verschil tussen de levende en niet levende natuur. Volgens René Descartes (1596 - 1650) hadden alleen mensen een ziel. Hij meende ook te weten waar de ziel zat, namelijk in de epiphyse (pijnappelklier), ergens midden in de hersenen.

Aristoteles (384 - 322 v. Chr.) dacht dat organismen spontaan uit niet levende materie konden ontstaan: generatio spontanea. Hij veronderstelde bijvoorbeeld dat palingen zo maar uit de modder voortkwamen. Dat was niet zo gek, want niemand wist waar palingen echt vandaan kwamen. Nog niet zo lang weten we dat ze zich voortplanten ergens in de Sargassozee. In zijn boek *"Het ontstaan van dieren"* (boek 3, hoofdstuk 11) schrijft Aristoteles: "Dieren en planten ontstaan op het land en in water, omdat er water is in de aarde en lucht in het water en in alle lucht is vitale warmte, zodat in zekere zin alles doortrokken is van een ziel". Het idee van de generatio spontanea heeft lange tijd voortbestaan. Uiteindelijk heeft Louis Pasteur (1822 - 1895) aangetoond dat levende organismen niet zo maar konden ontstaan.

De alchemisten in het Europa van de Middeleeuwen veronderstelden dat organismen in staat waren organische stoffen te maken uit de vier elementen water, lucht, aarde en vuur. En alleen organismen konden dat, want zij beschikten over een vis vitalis (levenskracht).

Het verschil tussen anorganische en organische stoffen werd duidelijk in de 17^e eeuw. Anorganische stoffen smelten als je ze verhit en keren terug naar hun oorspronkelijke staat, zodra de warmte eruit verdwenen is. Kook je echter een organische stof dan ontstaan er nieuwe vormen, die niet meer terug kunnen keren. Het verschil tussen de twee stoffen was dat in de organische stof een vis vitalis zat. Het was dan ook een grote klap voor de vitalisten, toen Wöhler in 1826 voor het eerst een organische stof (ureum) produceerde uit anorganische bestanddelen. Desondanks heeft het vitalisme nog lange tijd stand gehouden.

De grondlegger van de homeopathie Samuel Hahnemann (1755 - 1844) veronderstelde dat ziekte het gevolg is van een vis vitalis die niet in evenwicht is. De Russische Olga Borisovna Lepeshinskaya (1871 - 1963) zag dat uit het eidooiermateriaal van vissen en vogels spontaan cellen konden ontstaan. Ze maakte films waarop je kon zien dat de cellen zo maar ontstonden. De drijvende kracht daarachter was volgens haar de vis vitalis. Stalin was vol lof voor haar werk en ze kreeg er zelfs de Stalinprijs voor. Later bleek dat ze films had gemaakt van stervende cellen en deze gewoon omgekeerd afdraaide.

Claude Bernard (1813 - 1878) was één van degenen die zich verzette tegen het idee van een vis vitalis. Hij voerde het begrip milieu intérieur in, dat wil zeggen het inwendig milieu van een organisme. Het bijzondere aan dat milieu intérieur is dat er verscheidene negatieve terugkoppelingsmechanismen in plaatsvinden, waardoor diverse variabelen, zoals temperatuur, zuurstofgehalte enzovoort min of meer constant blijven. We noemen dat tegenwoordig homeostase.

Erwin Schrödinger (1887 - 1961) publiceerde in 1944 het boek “Was ist Leben?” Voor Watson en Crick was dit boek de inspiratiebron voor hun zoektocht naar DNA. Schrödinger veronderstelde namelijk dat de erfelijke informatie gelegen was in de vorm van een code binnen een stabiel molecuul. Een kenmerk van levende organismen is hun stabiliteit (de homeostase van Bernard). Hoe komt het dat organismen niet uiteenvallen, zoals te verwachten is volgens de Tweede hoofdwet van de thermodynamica? Niet door een vis vitalis, zegt Schrödinger, maar doordat ze uit hun omgeving negatieve entropie opnemen. Met die negatieve entropie compenseert een organisme de toename van entropie die hij produceert doordat hij leeft en daardoor blijft zijn entropie laag. Hij stelt hiervoor de volgende vergelijking op:

$$-S = k \log 1/W \quad (23)$$

Als namelijk W het aantal microtoestanden aangeeft (mate van de chaos), dan geeft $1/W$ het omgekeerde daarvan aan (de mate van orde), m.a.w. negatieve entropie is een maat voor orde. Organismen nemen dus orde op uit hun omgeving. Voor dieren zijn dat de complexe moleculen, die ze opnemen via hun voedsel en voor planten is dat de negatieve entropie in de vorm van zonlicht.

De ideeën van Schrödinger hebben veel losgemaakt. Zo kwam er als kritiek, dat het helemaal niet nodig is zoiets als negatieve entropie te veronderstellen; we leven gewoon op vrije energie (Gibbs energie). Linus Pauling (1901 - 1994) zegt dat Schrödinger niet goed duidelijk maakt of hij het heeft over een gesloten systeem of dat er uitwisseling mogelijk is met de omgeving. Bovendien verklaart hij met zijn negatieve entropie niet hoe

een organisme aan zijn specificiteit komt, dat wil zeggen zijn specifieke aminozuurvolgorde in de eiwitten c.q. de basevolgorde in het DNA.

Rudolph Virchow (1821 - 1902) stelde dat elke cel voortgebracht is door een andere cel (Omnis cellula e cellula). Het leven kan dus niet zo maar ontstaan. De vraag hoe dan ooit de eerste cel is ontstaan laat hij buiten beschouwing.

Toch moet er ooit op aarde leven zijn ontstaan uit het levenloze. We noemen dat abiogenese.

Drie mogelijkheden worden hieronder genoemd.

- Er konden organische stoffen (aminozuren) ontstaan bij processen in de oersoep (vergelijk het experiment van Miller-Urey in 1953).
- Een tweede mogelijkheid kan de import van organische stoffen zijn via kometen en meteorieten die met een teerachtige laag bedekt zijn. De import geeft geen antwoord op onze vraag, maar verplaatst die naar een locatie buiten de aarde.
- De laatste theorie is dat chemische evolutie heeft plaatsgevonden bij heetwaterbronnen op de zeebodem waar de nodige energie en bestanddelen beschikbaar zijn. In de omgeving van die 'black smokers' leven extremofielen die tot het eencellige domein van de Archeae behoren.

Op 20 mei 2010 verbaasde Craig Venter (1946 -) de wereld met de mededeling dat hij erin geslaagd was een bacteriecel te laten functioneren met volledig synthetisch DNA.

Twintig wetenschappers hebben er 10 jaar aan gewerkt. Het hele project heeft ruim 30 miljoen euro gekost. Bij het experiment werd synthetisch DNA in een lege bacterie geplaatst. De nieuwe bacterie maakt het goed en heeft zich al gedeeld.

Opdracht

We zijn deze module begonnen met de stelling:

De mens zal ooit in staat zijn zelf levende organismen te maken uit levenloze bestanddelen.

Nu je de module hebt doorgenomen is je mening misschien veranderd. Bij elk hoofdstuk heb je in je portfolio genoteerd welke problemen een levend organisme moet overwinnen. Die problemen hingen uiteindelijk allemaal samen met de toename van entropie.

13. Samenvatting

De entropie wordt gegeven door:

$$S = k \ln W$$

en de verandering door

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

Er bestaat het volgende verband tussen entropie en enthalpie:

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Met de formule

$$-\Delta H / T + \Delta S$$

konden we nagaan of een reactie wel of niet spontaan kan verlopen. De reactie kan spontaan verlopen als de uitkomst positief is. Veel reacties bij organismen blijken dan niet zo maar te kunnen verlopen.

Tussen Gibbs energie, entropie en enthalpie bestaat de volgende relatie:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{systeem}} - T \Delta S_{\text{systeem}}$$

Gibbs energie is de energie, die in een organisme is opgeslagen. Een reactie kan spontaan verlopen, maar dan moet de Gibbs energie afnemen, dus:

$$\Delta G < 0$$

Je hebt ook steeds genoteerd over welke mechanismen organismen beschikken, om de problemen te overwinnen.

Maak nu een tabel met twee kolommen. In de eerste kolom zet je de problemen, in de tweede de oplossingen.

Bepaal nu met je groep aan de hand van de tabel of je denkt dat de mens zelf een organisme kan maken.

Bereid een presentatie voor, waarin je je mening naar voren brengt, ondersteund met argumenten.

Bij je voorbereiding kun je mede gebruik maken van ►URL18-21.

De volgende twee hoofdstukken zijn keuzestof

In hoofdstuk 10 wordt gekeken of door het uitvoeren van een gedachte-experiment de Tweede hoofdwet onderuit te halen is.

10 De demon van Maxwell

All the mathematical sciences are founded on relations between physical laws and laws of numbers, so that the aim of exact science is to reduce the problems of nature to the determination of quantities by operations with numbers.

James Clerk Maxwell

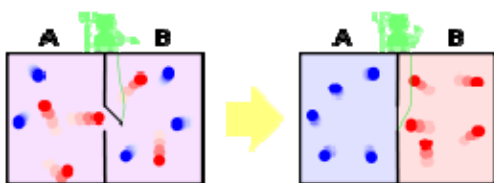
In dit hoofdstuk wordt uitgebreid ingegaan op een gedachte-experiment. Het zal blijken dat je door puur nadenken tot verrassende inzichten kunt komen.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- aangeven wat bedoeld wordt met de demon van Maxwell
- het onderscheid maken tussen de mechanische, de intelligente, de informatieverwervende en de informatie-verwijderde demon
- aangeven waarom de Tweede hoofdwet niet onderuit gehaald wordt door de demon
- de term granulaire materie verklaren.

10.1 Wat is de demon?

In 1869 schreef James Clark Maxwell (1831 -1879), een Schotse wiskundige en natuurkundige die aantoonde dat licht een elektromagnetisch verschijnsel is, in een brief aan een vriend over een, door hemzelf bedacht, zeer merkwaardig wezentje dat in 1874 door William Thomson (1824-1907 alias Lord Kelvin) "**demon**" is genoemd. Demon is een Grieks woord voor bovennatuurlijk wezen. De demon van Maxwell is tot veel in staat. Het lijkt alsof hij in staat is de Tweede hoofdwet van de thermodynamica onderuit te halen.



Figuur 34: de demon sorteert snelle en langzame atomen. Bron: <http://www.wikipedia.org>

De demon weet de snelle moleculen van de langzamere moleculen te scheiden.

Stel een vat is in twee gelijke delen verdeeld door een tussenschot. Beide ruimtes zijn met hetzelfde gas gevuld. De temperatuur is links en rechts van het schot gelijk. Tussen de twee ruimtes is een klapdeurtje dat door de demon

bediend kan worden. De demon kan zien of de snelheid van een molecuul groot of klein is en staat bij het klapdeurtje. Als er een molecuul met een hoge snelheid aankomt zet de demon het klapdeurtje zo open dat het snelle molecuul terechtkomt in de linkerruimte. Moleculen met lagere snelheden worden door de demon alleen, vanuit de linkerruimte, doorgelaten naar de rechterraimte. Na enige tijd wordt de gemiddelde snelheid van de moleculen in de linkerruimte hoger en dus stijgt de temperatuur daar. In de rechterraimte neemt de gemiddelde snelheid af en daalt de temperatuur.

Als de demon er niet zou zijn en het klapdeurtje zou een gewone opening zijn, dan zou de gemiddelde snelheid van de moleculen in beide ruimten gelijk blijven en daarmee ook de temperatuur. Met de aanwezigheid van de demon ontstaat er een temperatuurverschil doordat er warmte van de koudere ruimte naar de warmere ruimte stroomt. Dat is in strijd met de Tweede hoofdwet. Bovendien zou de entropie van het geheel afnemen.

Als je zelf de demon wilt zijn ga dan naar ►URL22.

Waarschijnlijkheid

Maxwell wilde aan de hand van de demon vooral laten zien dat de Tweede hoofdwet gebaseerd is op waarschijnlijkheden.

Want ook zonder demon is het natuurkundig mogelijk dat de moleculen zo bewegen dat de temperatuur links hoger en rechts lager wordt, ook al is dit zeer onwaarschijnlijk. Volgens Maxwell is de Tweede hoofdwet dus niet absoluut: het is denkbaar dat hij niet geldt. Volgens Boltzmann was de tweede wet echter wel absoluut: warmte kan nooit van een ruimte met een lagere temperatuur naar een ruimte met hogere temperatuur stromen. Maxwell vindt, op dat moment, het werk van Boltzmann onbelangrijk. Natuurkundigen werden erg onrustig van de demon, omdat hij in staat lijkt de Tweede hoofdwet te schenden, omver te gooien. Natuurkundigen hebben de demon meer dan één keer om zeep geholpen. Meerdere keren omdat de demon steeds weer uit de as lijkt te herrijzen. Zoals zal blijken worden achtereenvolgens de mechanische, de intelligente, de informatie-verwervende en de informatie-verwijderende demon “gedood”.

10.2 De dood van de mechanische demon

De Poolse fysicus Marian von Smoluchowski stelde zich geen demon voor, maar slechts een klapdeur tussen de twee met gas gevulde ruimtes die alleen naar links open zou kunnen gaan.

In feite dus een mechanische demon zonder intelligentie en zonder de mogelijkheid om de snelheid van de moleculen te kunnen bepalen. In het begin zouden er wel wat extra moleculen naar de linkerruimte gaan en daarmee zou de Tweede hoofdwet onderuit gehaald worden. Maar al snel zou de klapdeur opwarmen en daardoor een zogenaamde **Brownse beweging** maken.

De Brownse beweging zorgt ervoor dat stofdeeltjes als het ware dansen in een bundel zonlicht. De grote stofdeeltjes worden voortdurend geraakt door de bewegende atomen in de lucht. Als er steeds vanuit de verschillende richtingen evenveel atomen met dezelfde snelheden tegen het stofdeeltje aan zouden botsen zou het stofdeeltje in rust blijven. Er zijn echter steeds statistische, toevallige schommelingen in de beweging van de atomen waardoor de stofdeeltjes een ongeordende beweging maken.

Ook de klapdeur zou onderhevig zijn aan zo'n ongeordende Brownse beweging en er zouden geen extra moleculen in de linkerruimte worden toegelaten, omdat de deur heen en weer staat te wiebelen. Het aantal moleculen links en rechts blijft gelijk en de Tweede hoofdwet is "gered". In het boek "The Feynman Lectures on Physics" van Richard Feynman (1918-1988, een briljante natuurkundige) staat een wat ingewikkelder constructie maar ook hij brengt de mechanische demon om zeep met behulp van de Brownse beweging.

De mechanische demon blijft de wetenschappers bezighouden. Zo maakte in 1992 Wojciech Zurek een computersimulatie met 500 biljartballen. Ook uit deze simulatie bleek dat de deur al snel heen en weer schudt ten gevolge van de Brownse beweging.

10.3 De dood van de intelligente demon

De demon van Maxwell is intelligent, want hij doet metingen, bijvoorbeeld aan de snelheid van de moleculen. In 1929 stelde Leo Szilard dat het energie kost om iets te meten. Je moet energie omzetten en daarbij zul je warmte en daarmee entropie creëren. De hoeveelheid warmte die het intelligente wezen bij elke meting produceert is precies even groot als de daling van de entropie die de demon teweeg brengt. Ook deze intelligente demon vormde dus geen bedreiging meer voor de Tweede hoofdwet. Szilard gaf echter geen echt wiskundig bewijs. Daarvoor moet je exact kunnen formuleren wat een meting is.

10.4 De dood van de informatie-verwervende demon

De Franse fysicus Leon Brillouin was rondom 1950 geïnteresseerd in de fundamentele principes van de computer. Brillouin keek vooral naar het resultaat van metingen, hij noemde dat informatie.

Het beschrijven van een meting is vaak ingewikkeld. Hoe ziet het apparaat eruit dat gebruikt wordt? Hoe nauwkeurig is het meetinstrument? Het resultaat van metingen is daarentegen neer te schrijven in een aantal getallen. Het inzicht ontstond dat entropie ontbrekende informatie is of anders gezegd: de entropie neemt toe als er informatie verdwijnt.

Dit lijkt vreemd. Maar denk aan een spel kaarten. Van een nieuw spel kaarten is bekend waar elke kaart zich bevindt. Door het schudden van een nieuw spel kaarten gaat deze informatie verloren en neemt tegelijkertijd

de entropie toe. Een ander voorbeeld is weer de inktdruppel die in een glas water wordt gedaan. Als de inktdruppel net in het water is gevallen is goed bekend waar de moleculen van de inkt zich bevinden. Even later hebben de moleculen van de inkt zich verspreid, zodat de plaats van de moleculen minder goed bekend is én is de entropie toegenomen.

Brillouin, Wiener en Gabor gebruikte dit inzicht om de demon wederom om zeep te helpen.

Bovendien was er een link gelegd tussen natuurkunde en informatietheorie (computer science en cognitive science).

Zij stelden dat de sorterende demon de entropie van het gas laat afnemen; door het werk van de demon ontstaat een ordening: de snelle moleculen worden gescheiden van de langzame moleculen, maar om dit te kunnen doen moet de demon eerst informatie verzamelen over de moleculen zelf. Puur door het bekijken van de moleculen en door metingen te doen aan de moleculen zorgt de demon voor een verhoging van de entropie. Al met al neemt de entropie toe of blijft gelijk en de Tweede hoofdwet is weer gered.

10.5 De dood van de informatie-verwijderende demon

Charles Bennett dacht opnieuw na over het doen van metingen en berekeningen. Hij toonde aan dat computers - in principe - kunnen werken zonder verliezen. Hij liet zien dat een reversibele computer mogelijk is. Als de demon reversibel kan rekenen kan hij ook reversibele metingen doen. Dit betekent dat de entropie niet noodzakelijker wijze hoeft toe te nemen door het doen van metingen en berekeningen. Zou de Tweede hoofdwet dan toch niet gelden?

Bennett zette zijn gedachtegang echter verder voort. Om berekeningen te kunnen doen moet je op zijn minst tijdelijk informatie kunnen opslaan. Bijvoorbeeld op een stuk papier, op een harde schijf, in een register van een computer. Op een zeker moment moet je de informatie ook weer vernietigen: door de tekst te verwijderen, de harde schijf of het register "leeg te maken". Dat blijkt een irreversibel proces te zijn, daarbij neemt de entropie toe. De demon beschikt niet over een oneindig geheugen of een oneindige hoeveelheid papier en dus zal hij informatie moeten vernietigen. Daarbij zal de entropie toenemen en dus is de Tweede hoofdwet wederom gered.

Hieruit blijkt dat het weggooien van informatie misschien wel belangrijker is dan het verzamelen van informatie. Mensen die overstroomd worden door informatie via krant, televisie, post, telefoon en via e-mail zullen inderdaad ervaren dat het weggooien van informatie een voorwaarde is om te overleven.

Ook bij andere zaken blijkt het weggooien van informatie van belang.

Tor Nørretranders geeft in zijn boek “Het bewustzijn als bedrieger” het voorbeeld van de kassabon in de supermarkt. Het totaalbedrag dat je moet betalen is het resultaat van een berekening, namelijk het optellen van de prijs van elk gekocht artikel. In het totaalbedrag zit minder informatie dan in de opsomming van de afzonderlijke bedragen. De persoon aan de kassa gooit dus in feite informatie weg bij het uitrekenen van het totaalbedrag. Maar toch is in feite het totaalbedrag het enige interessante bij de kassa: het totaalbedrag is precies de informatie die bij het betalen nodig is. De onnodige informatie wordt weggegooid.

Je kunt dit ook op maatschappelijk niveau zien:

zoals Hans Christian von Baeyer in zijn boek “Warmth Disperses and Time Passes” schrijft:

... Door het niet willen zien van de werkelijke kosten van afvalverwerking kunnen wij ons zelf voor de gek houden door te denken dat we leven in een wereld van onbeperkte voorraden...

De demon heeft de wetenschappers langer dan een eeuw beziggehouden en is meerdere malen om zeep geholpen. Puur door na te denken over een wezentje dat feitelijk niet kan bestaan zijn er belangrijke nieuwe inzichten ontstaan.

10.6 De demon en granulaire materie

Ko van der Weele deed aan de Universiteit van Twente onderzoek aan granulaire materie. Granulaire (korrelvormige) materie bestaat uit een heleboel aparte deeltjes bij elkaar. Bijvoorbeeld zandkorrels, knikkers, graankorrels of fietskogeltjes. Deze materie gedraagt zich heel vreemd. Het kan lijken op een vaste stof (zandkastelen) of op een vloeistof (lawines) of een gas (de ringen van Saturnus). Een granulair gas klontert samen terwijl een gewoon, moleculair gas dit niet doet. Hoe kan dat?

Een perspex bakje met daarin fietskogeltjes staat model voor een granulair gas. In het bakje zijn vier schotjes aangebracht. Het hele bakje wordt in trilling gebracht.

Als de schudsterkte groot genoeg is zie je de kogeltjes alle kanten opspringen en gedragen de kogeltjes zich dus als een ideaal gas. Maar als de schudsterkte onder een zeker niveau komt dan zie je dat de kogeltjes, na enige tijd, zich verzamelen in één compartiment.

De kogeltjes die uit de legere compartimenten springen hebben gemiddeld een hogere snelheid dan de kogeltjes die zich in een vol compartiment bevinden. Is hier dan toch een demon aan het werk geweest?

Het clusteren is in strijd met de Tweede hoofdwet: de entropie neemt af. Je verwacht dat de moleculen zich gelijk verdelen over de verschillende compartimenten en dat gebeurt juist niet.

61. Opdracht

Ga naar ►URL23 en lees het artikel. Leg uit hoe het kan dat de kogeltjes in één compartiment terechtkomen.

10.7 Samenvatting

Ondanks vele pogingen om de Tweede hoofdwet onderuit te halen kunnen we vaststellen dat deze nog steeds opgaat.

11 Informatie en entropie

Information is the resolution of uncertainty.

Claude Shannon

In dit hoofdstuk zal blijken dat er een verband is tussen informatie en entropie. Je kunt spreken over informatie-entropie. Ook in dit hoofdstuk blijkt weer dat entropie en onzekerheid, onvoorspelbaarheid met elkaar te maken hebben.

Tenslotte blijkt informatie-entropie praktische toepassingen te hebben.

Aan het eind van dit hoofdstuk kun je

- de formule van Shannon om de mate van onzekerheid te berekenen toepassen
- het verband tussen de “gewone” entropie en de informatie-entropie aangeven.



Figuur 35: Claude Shannon.
Bron:
<http://www.wikipedia.org>

11.1 Claude Shannon en informatie

In 1948 schreef Claude Shannon (1916-2001) een artikel dat nog steeds interessant is voor het bestuderen van communicatiesystemen. Het complete artikel is te vinden op ►URL24

Shannon was in dienst van de Bell labs (oorspronkelijk de onderzoeks- en ontwikkelingslaboratoria van AT&T, het Amerikaanse nationale telefoonbedrijf dat ook wel *Bell System* werd genoemd) en deed onderzoek naar ruis op telefoonlijnen. *Ruis* kun je zien als een signaal dat geen informatie bevat. Bell ontwikkelde een wiskundige theorie waarmee je een optimale bandbreedte voor informatieoverdracht kunt bepalen.

62. Vraag

Wat wordt in de datacommunicatie bedoeld met bandbreedte?

De theorie van Shannon is nog steeds van belang binnen de communicatietechnologie. Hij introduceerde de “informatie-entropie”.

63. Opdracht

Shannon is ook de geestelijke vader van een ultieme machine. Kijk op ►URL25.

Leg uit wat deze machine doet.

Wat is informatie?

Stel je spreekt met een vriend af dat je een SMS-bericht zonder tekst verstuurt als je geslaagd bent voor een bepaald examen. Als je vriend een “leeg” SMS-bericht ontvangt heeft hij de informatie die hij wil hebben terwijl de boodschap zelf 0 bits bevat.

Als iemand een willekeurige rij letters naar je SMS’t bevat de boodschap veel letters maar levert je geen enkele gewenste informatie op.

Voor het overbrengen van informatie moet dus bij ontvanger en zender duidelijk zijn welk systeem voor het verzenden van de boodschap wordt gebruikt. Je zou kunnen zeggen dat er bij de ontvanger en zender al “voorzorg” aanwezig moet zijn. Als de afspraken duidelijk zijn dan kun je gaan kijken hoeveel bits er nodig zijn om de desbetreffende informatie te versturen.

Stel je besluit de informatie over te sturen als tekst. Je beschikt dan over, nemen we aan, 32 symbolen. Bij elke letter die je verstuurt zijn er dus 32 mogelijkheden waaruit je kunt kiezen. Voor het overbrengen van binaire informatie kijk je naar hoeveel bits hiervoor nodig zijn.

64. Vraag

Hoeveel bits heb je nodig om 32 mogelijkheden te beschrijven?

In werkelijkheid zijn er minder bits per letter/symbool nodig, omdat je bijvoorbeeld weet welke letters het meeste voorkomen in een bepaalde taal.

65. Vraag

Bedenk nog minstens één feit dat ervoor zorgt dat er minder dan 5 bits nodig zijn.

11.2 Formule voor mate van onzekerheid, $H(X)$

Shannon bedacht een formule die de mate van onzekerheid meet die hoort bij een bepaalde waarde van een discrete variabele X . Deze formule ziet er als volgt uit.

$$H(X) := - \sum_{i=1}^n p(x_i) \log_b p(x_i) \quad (24)$$

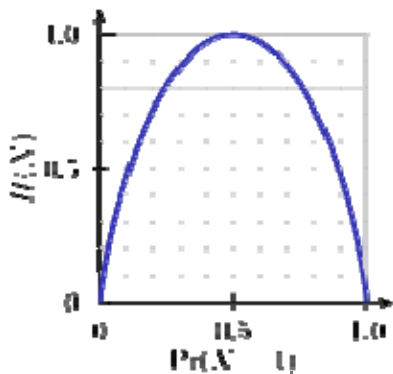
Bij digitale informatie is b gelijk aan 2 en $p(x_i)$ de kans op een bepaalde waarde van x .

Om deze formule beter te begrijpen ga je hem eerst toepassen op het gooien van een munt.

Munt

Het opgooien van een munt heeft als resultaat kruis of munt. Hier spreken we af dat de variabele x gelijk is aan 1 bij resultaat kruis en 0 bij resultaat

mont. Bij een ideale munt is de kans op kruis even groot als de kans op munt en dus gelijk aan 0,5.



Figuur 36: diagram van $H(X)$. Bron: <http://www.wikimedia.org>

66. Vraag

- Bereken $H(X)$ voor de ideale munt.
- Bereken $H(X)$ als de munt niet ideaal is, bijvoorbeeld een kans van 0,7 op munt heeft en dus 0,3 op kop.
- Bereken $H(X)$ voor een munt die aan twee kanten kruis (of munt) heeft.

Uit het bovenstaande blijkt dus

- Als de voorspelbaarheid maximaal is dan geldt $H = 0$. Er is geen sprake van verrassing.
- Als de voorspelbaarheid minimaal is, even veel kans op kruis als op munt, dan is de verrassing optimaal en geldt $H = 1$.
- Bij niet ideale munten ligt H tussen 0 en 1.

Zie het diagram in figuur 36.

11.3 Informatie-entropie

Voor de “gewone” entropie hebben we gezien dat deze klein is als de voorspelbaarheid groot is en dus groot als de voorspelbaarheid klein is. Uit het bovenstaande zie je dat voor $H(X)$ hetzelfde geldt. $H(X)$ wordt dan ook wel de entropie van informatie genoemd.

Nog enkele andere voorbeelden van $H(X)$.

DNA

Om H uit te rekenen moet vooraf duidelijk zijn welk systeem er zit in de aangeleverde rij van symbolen. Als je een rij van A, T, C en G ziet als een gewone tekst dan is de kans op een A $1/26$. (Uitgaand van 26 lettertekens). Als je er van uitgaat dat het om een DNA volgorde gaat dan is de kans op een bepaalde letter $1/4$. Voor $H(X)$ geldt dan:

$$H(X) = -\sum_1^4 \frac{1}{4} \cdot \log \frac{1}{4} = -4 \cdot -\frac{1}{2} = 2$$

67. Vraag

Bereken $H(X)$ voor de ideale dobbelsteen.

Meer in het algemeen:

Als de kans op elke gebeurtenis gelijk is, dan geldt:

$$H(X) = -\sum 1/n \cdot \log(1/n) = -n \cdot 1/n \cdot \log(1/n) = \log n.$$

$\log n$ is de maximale waarde voor $H(X)$. Deze waarde treedt dus op als alle “toestanden” even vaak voorkomen.

Net zo als bij de munt, daar geldt voor de maximale waarde: ${}^2\log 2 = 1,0$, zoals we al gezien hebben. Of er gewerkt wordt met ${}^2\log$ of ${}^{10}\log$, maakt niet zoveel uit, omdat het enige verschil een constante is.

$H(X) = \log n$ lijkt erg op $S = k \log W$, met W het aantal microtoestanden.

$H(X)$ is op k na de “gewone” entropie. H lijkt een goede maat voor de hoeveelheid keuze/verrassing of informatie.

Dit is de reden dat Shannon de term informatie-entropie introduceerde.

11.4 Toepassingen

Compressie techniek

Bij het comprimeren van gegevens is het belangrijk om te weten hoe vaak welke tekens voorkomen. De tekens die het meeste voorkomen kunnen met het kleinste aantal bits weergegeven worden. De formule voor $H(X)$ die hierboven is gegeven speelt daarbij een belangrijke rol.

Grunberg

De schrijver Arnon Grunberg publiceerde in 2005 onder de naam Marek van der Jagt een essay over de joodse filosoof Otto Weininger die het antisemitische boek “Geslacht en karakter” schreef en in 1903 zelfmoord pleegde. In dit essay is de volgende voetnoot te vinden “Dit is het laatste boek waarop de naam Marek van der Jagt zal prijken. Hij heeft geen functie meer, en daarmee ook geen identiteit. Hij moet doen wat ik nog niet kan: sterven.” Arnon Grunberg werd ontmaskerd door een methode te gebruiken die gebaseerd is op het werk van Shannon.

Ontwerpen

De formule voor $H(X)$ kan je ook op een andere manier zien.

Bij het ontwerpen van gebruiksvriendelijke software of van een apparaat is het ook van groot belang dat je weet hoe vaak de klant een bepaalde keus maakt. Als je weet welke functie de klant het meeste gebruikt dan kun je daarvoor één gemakkelijke te hanteren knop maken. Ook voor het ontwikkelen van “menu’s” van fototoestellen of computerprogramma’s is het van belang dat je weet welke toepassing het meest gebruikt wordt. Het drukken op het icoontje voor de printer in de taakbalk van Word is een voorbeeld: heel vaak wil de gebruiker niet meer dan het document op een

standaard manier afdrukken. Voor de verfijningen kan hij terecht in het menu “Bestand”, “Afdrukken” etc..

Dit idee kan ook van toepassing zijn op de structuur van Webpagina's. Als je goed weet welke informatie de gebruiker het meeste opvraagt, dan kun je je webpagina daarop afstemmen. Hier kijk je dus hoe waarschijnlijk het is dat een bepaalde informatie gezocht wordt en kun je een webpagina klantvriendelijk(er) maken.

Shannon benaderde zijn probleem met een wiskundige theorie. Zijn theorie heeft een grote invloed op de communicatietechnologie gehad en wordt nog steeds gebruikt. Misschien moet je wel vaststellen dat het belang van het werk van deze wetenschapper zwaar onderschat wordt.

68. Vraag

Ga na of Shannon ooit de Nobelprijs heeft gehad. Ga ook na waarom wel/niet?

11.5 Samenvatting

Entropie en informatie blijken op een verrassende manier samen te hangen. Entropie blijkt ook toepasbaar te zijn o.a. bij ontwerpen, datacommunicatie en compressie van data.

Bronnen:

1. Lessenserie 'Entropie', Rob Reijerkerk, les 1 tot en met les 6, 2004
2. De bètacanon, Wat iedereen moet weten van de natuurwetenschappen, redactie Robbert Dijkgraaf, Louise Fresco, Tjerk Gualthérie van Weezel en Martijn van Calmthout, de Volkskrant en J.M. Meulenhoff bv, Amsterdam, 2008

Bijlage 1 URL-Lijst

URL1	Amazon http://www.amazon.com >zoek bij 'books' op 'entropy'
URL2	Kennislink http://www.kennislink.nl/web/show?id=155724 Entropie drijvende kracht achter scheiding van DNA in bacteriën
URL3	Uneto-vni http://www.unetovni.nl/Applications/getObject.asp?FromDB=1&Obj=40004525.pdf Sleutelrol voor membraantechnologie voor gesloten watersystemen
URL4	Resource, Wageningen Universiteit http://resource.wur.nl/wetenschap/detail/scheidend-hoogleraar-lyklema-pleit-voor-zuiniger-gebruik-van-grondstoffen/ Scheidend hoogleraar Lyklema pleit voor zuiniger gebruik van grondstoffen
URL5	Universiteit Zürich http://lsvr12.kanti-frauenfeld.ch/KOJ/Java/Osmosis.html Applet osmose door Johannes Kottonau
URL6	Bioplek, biologiesite voor het voortgezet (secundair) onderwijs http://www.bioplek.org/techniekkartenbovenbouw/techniek43osmose3.html Osmose meten
URL7	Sequoia's http://users.telenet.be/sequoiadendron/sequoiasempervirens.html#hoogsteboom
URL8	pHET, interactive simulations http://phet.colorado.edu/en/simulation/gas-properties >run applet ideaal gas ('gas properties')
URL9	World Year of Physics 2005 http://www.wyp2005.nl/docs/WYPinNTvN/september2004.pdf f Internationale plannen
URL10	Natuurkunde.nl http://www.natuurkunde.nl/artikelen/view.do?supportId=50 Maxwells duivel staat naast je in de file
URL11	http://www.lon-capa.org/~mmp/period/phase.htm Applet vast, vloeibaar of gas

URL12	http://users.telenet.be/annette-guy/calc/molar.htm Berekenen molaire massa
URL13	You Tube http://www.youtube.com
URL14	Virtueel Practicumlokaal http://virtueelpracticumlokaal.nl/stoommachine_nl/stoommachine_nl.html Applet stoommachine
URL15	How Stuff Works http://science.howstuffworks.com/steam1.htm How steam engines work
URL16	Wikipedia http://nl.wikipedia.org/wiki/Stoommachine Stoommachine
URL17	Bioplek, biologiesite voor het voortgezet (secundair) onderwijs http://www.bioplek.org/animaties/fotosynthese/fotosynthmodel.html Animatie fotosyntheseproses
URL18	Speels maar serieus http://speelsmaarserieus.blogspot.com/2006/08/entropie-tussen-vereenvoudiging-en.html Entropie en het ontstaan van leven
URL19	Universiteit Utrecht, Geesteswetenschappen http://www.phil.uu.nl/staf/lith/asymmetries/essays/EstherWieringa.pdf Esther Wieringa, Entropie op lokale schaal: waarom de Big Bang niet genoeg is
URL20	You Tube http://nl.youtube.com/watch?v=v8nYTJf62sE The origin of life made easy
URL21	You Tube http://nl.youtube.com/watch?v=2NBDd82A0pQ&feature=related The origin of life made difficult
URL22	The Institute of Mathematical Sciences, India http://www.imsc.res.in/~sitabhra/research/persistence/maxwell.html Applet demon van Maxwell
URL23	Natuurkunde.nl http://www.natuurkunde.nl/artikelen/view.do?supportId=50 Artikel Ko van der Weele
URL24	The Bell System Technical Journal, A Mathematical Theory of Communication http://plan9.bell-labs.com/cm/ms/what/shannonday/shannon1948.pdf Artikel Shannon

URL25

Kughelbahn

http://www.kugelbahn.ch/sesam_e.htm

Machine van Shannon

Bijlage 2 Entropie drijvende kracht achter scheiding van DNA in bacteriën

Auteur: Annemarie Zegers

Bron: ►URL2

Onderzoekers van het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (AMOLF) in Amsterdam hebben ontdekt dat entropie een grote rol speelt bij de scheiding van DNA tijdens de celdeling van bacteriën.

Bij de celdeling wordt de DNA-keten eerst verdubbeld en vervolgens gescheiden. Tot nu toe gingen onderzoekers ervan uit dat bij het scheiden een moleculaire machine een rol speelt, net als dat het geval is bij complexere organismen als de mens. In bacteriën blijkt hier echter een rol weggelegd te zijn voor entropie, de maat voor 'wanorde' in een systeem. Dit resultaat werpt ook nieuw licht op de evolutie en het ontstaan van het eerste leven waarin DNA een rol speelt. De onderzoekers publiceren de resultaten op 15 augustus 2006 in het wetenschappelijke tijdschrift *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*.

Levende wezens onderscheiden zich van de dode materie door de eigenschap zich te kunnen vermenigvuldigen. De basis voor deze vermenigvuldiging is de celdeling, waarbij uit een cel twee genetisch identieke dochtercellen ontstaan. Om dit voor elkaar te krijgen moet het DNA, de genetische code, van de moedercel eerst nauwkeurig verdubbeld worden. Dit noemt men replicatie van DNA. De volgende stap is minstens zo belangrijk: de twee kopieën van het DNA moeten ruimtelijk van elkaar gescheiden worden. Dit wordt segregatie genoemd. Cellen van 'hogere' organismen, zoals planten en dieren, bouwen voor deze laatste taak een prachtige moleculaire machine, de zogenaamde mitotische spoel. Deze constructie bestaat uit een complex van lange stijve polymeren en motoreiwitten, en trekt letterlijk de gedupliceerde chromosomen uit elkaar.

Segregatie in bacteriën

Verrassend genoeg weten onderzoekers niet precies hoe de segregatie tot stand komt bij de veel simpelere bacteriën. Een van de oorzaken van dit onbegrip is het feit dat bacteriën doorgaans heel klein zijn. Ze zijn grofweg cilindervormig met een breedte van 1 micrometer en een lengte

van enkele micrometers. Dit maakt het lastig om te zien hoe processen verlopen in deze organismen, die voor ons wel belangrijk zijn, bijvoorbeeld voor onze gezondheid en voeding.

De Amsterdamse onderzoekers simuleerden in een computermodel de segregatie van twee cirkelvormige DNA-ketens in een volume vergelijkbaar met dat van een bacterie. Dit resulteerde in spontane ontmenging van de twee DNA-ketens die ieder een helft van dit volume in beslag namen. Onder opsluiting in een extreem klein afgesloten volume blijkt de afstotende kracht tussen twee DNA-ketens voldoende groot om voor ontmenging te zorgen. Illustratie: FOM

Wetenschappers doen veel onderzoek naar het precieze mechanisme van segregatie in bacteriën. Vooralsnog geloven de meeste celbiologen dat er, net zoals bij de hogere cellen, een actief moleculair mechanisme moet zijn. Onderzoekers kunnen hun voorspellingen over mechanismen nu ook daadwerkelijk toetsen, want recente technische doorbraken maken het mogelijk om de beweging van gemarkeerde stukjes DNA te volgen in de tijd.

Rol voor entropie?

Een alternatief mechanisme bedacht door microbioloog Koenraad Woldring van de Universiteit van Amsterdam, inspireerde Bela Mulder en Suckjoon Jun van het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (AMOLF) in Amsterdam tot het stellen van de vraag of er bij de ruimtelijke scheiding van verdubbelde DNA-ketens een rol is weggelegd voor entropie. Entropie, een van de basis drijfkrachten in de natuur, is een maat voor het aantal toestanden dat een systeem kan aannemen onder de heersende omstandigheden, ook wel beschreven als de 'wanorde' in een systeem. Ieder systeem streeft naar een toestand van maximale entropie.

Het DNA van een bacterie is een 1,5 millimeter lange cirkelvormige polymeerketen, die opgesloten zit in het zeer kleine volume van de bacterie. De Amsterdamse onderzoekers simuleerden in een computermodel de segregatie van twee cirkelvormige DNA-ketens in een volume vergelijkbaar van vorm en afmeting met die van een bacterie. Tot hun verbazing zagen ze dat de twee ketens spontaan ontmengden en ieder een helft van dit volume in beslag namen. In een vrije ruimte stoten twee polymeerketens elkaar ook af. Deze kracht is dan echter te verwaarlozen en er treedt geen ontmenging op. Onder opsluiting in een extreem klein afgesloten volume blijkt de afstotende kracht voldoende groot om voor ontmenging te zorgen.

Entropie en DNA-verdubbeling

Geïnspireerd door dit resultaat, hebben Mulder en Jun ook gekeken naar de situatie waarin de DNA-ketens nog niet volledig verdubbeld zijn. De DNA-keten bestaat dan uit drie cirkelsegmenten: de nog niet verdubbelde moederstreng en twee even lange dochterstrengen, die in twee zogenaamde replicatievorken aan elkaar zitten. Uit de simulaties blijkt dat dit vreemd gevormde molecuul zich op een heel specifieke manier ruimtelijk ordent in de cel. Deze ordening is afhankelijk van de relatieve afmeting van de drie delen. Ook hier blijkt weer de entropie van het hele molecuul de drijvende kracht.

De cirkelvormige DNA-keten van een bacterie gaat zich verdubbelen. De verdubbeling, replicatie, begint in één punt en loopt via twee kanten de cirkelvormige keten langs. Halverwege is een vreemd gevormd molecuul ontstaan met een deel dat nog niet verdubbeld is (grijs), en twee verdubbelde strengen (rood en paars). Illustratie: FOM

Licht op evolutie

Zo kunnen de onderzoekers dus het hele proces van verdubbeling en scheiding van DNA volgen. Zij hebben de resultaten ook vergeleken met recente experimenten aan de bacteriesoorten *Escherichia coli* en *Caulobacter crescentus*. In beide gevallen lijkt het gevonden mechanisme de waarnemingen nagenoeg volledig te reproduceren. De Amsterdamse resultaten werpen een nieuw licht op een vraag die microbiologen al decennia lang bezighoudt.

Bovendien zijn er ook mogelijke, maar speculatieve, implicaties voor het begrijpen van het ontstaan van het eerste leven dat op DNA gebaseerd is. Het lijkt er immers op dat een zichzelf replicerend ketenvormig molecuul, mits het maar in een voldoende kleine cel zit, de benodigde segregatie 'kado' krijgt van de natuur zelf. Het hoeft niet te wachten op de evolutionaire ontwikkeling van een heleboel helper-eiwitten. In de nabije toekomst hopen de onderzoekers de resultaten ook experimenteel te bevestigen door DNA te halen uit bacteriën en dit te observeren en te manipuleren in micro-gefabriceerde kanalen.

Bijlage 3 Sleutelrol voor membraantechnologie bij gesloten watersystemen

Auteur: Will Scheffer

Bron: ►URL3

Voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater wordt aan de membraantechnologie een enorme potentie toegekend. Proefprojecten in Nederland met membraanbioreactoren hebben onlangs voor belangrijke technologische doorbraken gezorgd. Hiervoor bestaat inmiddels een wereldwijde belangstelling. Bij gesloten decentrale watersystemen zal de membraantechnologie een sleutelrol vervullen. Biedt dat ook kansen voor de gesloten waterkringloop binnen de perceelgrens?

Tijdens een op 28 maart gehouden symposium van de Nederlandse Vereniging van Waterbeheer NVA richtte men zich op de mogelijkheden van membraanbioreactoren (MBR) voor de behandeling van industrieel en huishoudelijk afvalwater.

Het was het tweede Nederlandse MBR-symposium. Al eerder werd duidelijk dat membraanbioreactoren een grote toekomst te wachten staat. Het symposium vormde de afsluiting van een tweejarig proefproject op de rioolwaterzuiveringsinstallaties in Beverwijk. Door traditionele paden los te laten is men er uiteindelijk in geslaagd het proefproject succesvol af te sluiten. En daarmee zou de membraanbiotechnologie een enorme sprong hebben gemaakt waarvoor nu wereldwijde belangstelling bestaat. Het onderzoek heeft zoveel technologische verbeteringen opgeleverd dat de techniek in één klap concurrerend is geworden met bestaande zuiveringstechnieken. Sceptici hebben altijd gezegd dat een membraan direct verstopt raakt als het rioolwater voor zijn kiezen krijgt. En ze kregen gelijk. Men is overgestapt op lage druk en afgestapt van het klassieke reinigingsregime. Experimenteren met een regime van regelmatig reinigen bleek succesvol. Bij droog weer is er weinig aanvoer van afvalwater en kunnen de membranen eenvoudig met lucht worden schoongeblazen.

Sleutelrol

De snelle ontwikkeling van de membraantechnologie maakt de sluiting van waterkringlopen binnen de perceelgrens mogelijk eerder haalbaar dan werd verondersteld in de voorstudie ST-6 van TVVL en VNI. De driejaarlijkse Duitse milieuvakbeurs Ifat in München (die wordt gehouden van 13 tot en met 17 mei) heeft de waterkringloopsluiting binnen de perceelgrens als centraal thema. Zo is er inzake grijswater aandacht voor relatief eenvoudige reinigingstechnieken. Voor de verwerking van faecaliën- en urinestromen, aangeduid met bruin en geel water, worden gescheiden toiletsystemen getoond waarbij bruin water onder biogasterugwinning wordt gecomposteerd en geel water geschikt is voor bemestingen.

Ook in Duitsland is grote belangstelling voor de membraantechnologie. De verwachtingen zijn dat de membraantechnologie bij gesloten decentrale watersystemen een sleutelrol zal vervullen.

Socio-economische aspecten

Drinkwater van huishoudelijk afvalwater. Je zou dit het omgekeerde kunnen noemen van het bekende Nuon-spotje 'Drinkt u ook water uit het toilet?' Behalve een technisch probleem hebben we te maken met een maatschappelijk probleem; drinkwater maken van afvalwater.

Technologisch gezien kunnen we van het toiletafvalwater drinkwater maken. Maar we moeten ook aan mensen kunnen uitleggen dat het gezuiverde water van zeer goede kwaliteit is en zonder problemen kan worden geconsumeerd. Naast een technologische benadering hebben we dus ook te maken met een socio-economische kant. Binnen een project als drinkwater uit afvalwater dienen technologie en socio-economische aspecten (risicoanalyse, acceptatie enz.) te worden geïntegreerd. Dat staat in de rede van prof. dr. ing. Marcel Mulder, uitgesproken bij het aanvaarden van het ambt van hoogleraar Duurzame Technologie & Membraantechnologie vorig jaar aan de Universiteit Twente.

De titel van zijn rede luidt: 'Membraantechnologie - sleutel tot duurzaamheid'.

Decentralisatie

In zijn rede kijkt Mulder vooruit. 'De tijden zijn veranderd: vroeger kwam het water uit de kraan en elektriciteit uit het stopcontact. Vadertje Staat waakte over ons en we konden rustig gaan slapen, ook in tijden van oorlogsdreiging. De kraan bestaat nog steeds en het stopcontact heeft zelfs een belangrijkere plaats gekregen met de toename van elektronische apparatuur. Het marktmechanisme is veranderd en het is niet meer de overheid die ons van water en elektriciteit voorziet; we bevinden ons in de overgang van staat naar privaat. De komende jaren zal de liberalisering van de markt verder toenemen.'

Daarnaast is een andere trend zichtbaar, namelijk decentralisatie.' Mulder doelt daarmee op decentrale watervoorziening, energievoorziening en afvalwaterbehandeling. In decentralisatie ziet hij het grote voordeel dat er geen transportsystemen en netwerken meer nodig zijn, geen rioolstelsel, geen elektriciteitsmasten en geen waterleidingsystemen. Vooral op plaatsen waar deze infrastructuur ontbreekt, biedt decentralisatie grote voordelen. In Nederland zal op wat kleinere schaal decentralisatie plaatsvinden, meent Mulder. Daarbij speelt de membraantechnologie een belangrijke rol.

Duurzaamheid

We weten dat de voorraad aan fossiele brandstoffen en andere grondstoffen eindig is, op een bepaald moment is het op. Maar hoe snel? Betekent dit bijvoorbeeld het einde van de wereld in 2100? 'Nee', zegt Mulder.

'Technologie maakt het mogelijk om op veel efficiëntere manier gebruik te maken van de aanwezige grondstoffen. Verder zullen nieuwe technieken op basis van duurzaamheid worden ontwikkeld. Hierbij speelt scheidingstechnologie en vooral membraantechnologie een belangrijke rol. Door toepassing van gesloten systemen en procesgeïntegreerde maatregelen kunnen veel (grond)stoffen worden teruggewonnen en hergebruikt. En dat terwijl emissie van verontreinigde stoffen volledig wordt teruggedrongen. 'Zero-discharge' wordt dit genoemd.' De hoogleraar noemt een gesloten systeem het basisconcept voor een duurzame ontwikkeling. 'Hiermee zijn we niet alleen in staat om grondstoffen terug te winnen en te hergebruiken bij een verminderde energieconsumptie. Daarnaast wordt ook het vervuilingsprobleem drastisch teruggebracht.'

Gesloten watersystemen

Voor huishoudelijk gebruik is een goede kwaliteit water nodig en dat betekent dat oppervlakte- of grondwater moet worden gezuiverd. Het meeste water komt terug in het ecosysteem via riool en rioolwaterzuiveringsinstallatie, maar het is dan wel meer vervuild. Mulder stelt dat door implementatie van gesloten systemen een groot deel van het water kan worden teruggewonnen en hergebruikt. Verder kan de vuillast volledig worden gecontroleerd en door een adequate behandeling van het concentraat een 'zero-discharge' worden gerealiseerd. Voor de industrie, de agrarische sector en vuilstorten geldt hetzelfde. Vuilstorten een gevaar voor de omgeving en ook hier geldt dat gesloten systemen de oplossing zijn voor het voorkomen van vervuiling van het ecosysteem. Mulder is ervan overtuigd dat membraantechnologie een sleutelrol zal vervullen bij gesloten watersystemen.

Membraantechnologie

In zijn rede definieert Mulder het membraan als volgt: 'Een membraan kan worden gedefinieerd als een barrière die twee fasen van elkaar scheidt. Transport vindt plaats van de ene fase naar de andere wanneer een drijvende kracht wordt aangelegd zoals een drukverschil (ΔP) of een concentratieverschil (ΔC). Het membraan is nu in staat om bepaalde deeltjes of moleculen tegen te houden of minder goed door te laten. Het fungeert als een selectieve barrière en op deze manier wordt een scheiding verkregen.' Mulder noemt membraantechnologie onmiskenbaar de techniek voor de toekomst met betrekking tot het realiseren van een betrouwbare watervoorziening. 'Ongeacht de kwaliteit van het oppervlaktewater zijn we in staat met membraantechnologie elke gewenste waterkwaliteit te maken. De barrierefunctie kan worden aangepast aan de voedingswaterkwaliteit en permeaatkwaliteit. Vooral zogenaamde microverontreinigingen zoals bestrijdingsmiddelen, nitraten, kleurstoffen, reukstoffen zijn moeilijk in een conventionele waterbehandelingstechniek te verwijderen.'

Drinkwater

Een recente ontwikkeling is de koppeling van membraantechnologie met een biologisch proces zoals bijvoorbeeld in een membraanbioreactor (MBR). Vooral bij decentrale afvalwaterbehandeling is een membraanbioreactor zeer geschikt, vindt Mulder. 'Deze kunnen goed worden ingepast binnen het concept van gesloten systemen. Allereerst binnen het stedelijk gebied. Het implementeren van gesloten systemen betekent dat het huishoudelijk afvalwater van een huizenblok of een wijk decentraal wordt gezuiverd waarbij het water kan worden teruggewonnen en hergebruikt.' Maar we kunnen volgens Mulder ook verder gaan door de macrokringloop te sluiten. 'Wanneer het effluent van een rioolwaterzuiveringsinstallatie wordt opgewerkt tot bijvoorbeeld drinkwater hebben we een totaal nieuw concept gecreëerd waarbij het waterschap drinkwater kan produceren. De kwaliteit van het verkregen water is vergelijkbaar met de kwaliteit die nu uit de kraan komt.'

Entropie

Mulder noemt afvalstromen entropieproblemen. Entropie is een term uit de thermodynamica en kan gezien worden als een maat voor chaos. De Tweede hoofdwet van de thermodynamica zegt dat voor een spontaan proces de entropie toeneemt oftewel, dat elk (gesloten) systeem streeft naar een maximale chaos. De hoogleraar maakt dat duidelijk aan de hand van een simpel voorbeeld. 'Als we twee vloeistoffen hebben, bijvoorbeeld water en alcohol, en we gooien deze bij elkaar, dan weten we uit ervaring dat ze met elkaar mengen. Dit is een spontaan proces waarbij de entropie toeneemt. Nu willen we het omgekeerde. We willen het

alcohol/watermengsel scheiden en we weten uit ervaring dat dit proces niet spontaan gaat. We hebben hier dus een proces waarbij de entropie afneemt en alleen door arbeid (energie) in het proces te stoppen is het mogelijk de componenten weer te scheiden. Dit kan met membraantechnologie.

Bij waterverontreiniging hebben we aan zuiver water een aantal componenten toegevoegd. Zuiveren, het omkeren van de afvalstroom, is alleen mogelijk als we arbeid of energie in het proces steken. Dit betekent dat altijd geïnvesteerd moet worden, daar valt niet aan te ontkomen. Maar het levert wel degelijk wat op. Allereerst kunnen we het water op zo'n manier zuiveren dat we het weer kunnen hergebruiken. De kosten van productie van water worden hiermee uitgespaard. Verder bestaat de mogelijkheid waardevolle stoffen terug te winnen en te hergebruiken. Tenslotte hebben we het vervuilingsprobleem volledig gecontroleerd en wanneer we in staat zijn het concentraat verder op te werken creëren we een zogenaamde nulpuntlozing of 'zero-discharge'. Hiermee wordt het eco-systeem ontlast en dit kan worden gekenmerkt als pure winst voor het milieu. Verder bespaart het lozingskosten die de laatste jaren sterk zijn toegenomen en nog verder zullen toenemen.'

Bronnen:

- 'Membraantechnologie - sleutel tot duurzaamheid', inauguratierede van prof.dr.ing. Marcel Mulder, Universiteit Twente, maart 2001.
- 'MBR-symposium: Optimalisatie membraanbioreactoren zet zuiveringswereld op zijn kop', WaterForum Online van 4 april 2002
- Voorstudie ST-6 van VNI/TVVL, 'Grijswaterkringloop binnen de perceelgrens', 2000.

Bijlage 4 Scheidend hoogleraar Lyklema pleit voor zuiniger gebruik van grondstoffen

Bron: ►URL4

Economische groei leidt onverbiddelijk tot uitputting van grondstoffen en tot milieuvervuiling. Daaraan liggen de wetten van de thermodynamica ten grondslag. Maar mensen willen deze natuurwetenschappelijke wetten niet kennen, want dan moeten ze hun prettige levensstijl opgeven. Dat betoogde de vader van de vakgroep Fysische en kolloidchemie, prof. dr Hans Lyklema, bij zijn formele afscheid van de LUW.

Ik ben behoorlijk politiek bewust, maar ik zal nooit lid worden van een politieke partij", zegt prof dr J. Lyklema in zijn kamer op de vakgroep. Want wat partijen in hun denken niet uitkomt, nemen ze niet mee. Je merkt dat zelfs bij GroenLinks. Groen en Links zijn vaak tegenstrijdig. Met als gevolg dat de partij wel sociaal bewogen is, maar niet natuurwetenschappelijk bewogen."

In mijn afscheidsrede gaf ik het voorbeeld van de vakbonden die opkomen voor de zwakkeren en daarom streven naar meer banen en salarisverhoging. Maar salarisverhoging leidt onvermijdelijk tot meer gebruik van grondstoffen. Om salarisverhoging te kunnen betalen, moet immers het bruto nationaal produkt omhoog. En als Nederland dat al zou bereiken met het verkopen van immateriele diensten, zoals technische adviezen, betekent dat in het buitenland meer omzetting van grondstoffen."

Grensvlak- en kolloidchemicus prof dr J. Lyklema, die 29 november formeel afscheid nam van de LUW, wond er tijdens zijn rede geen doekjes om. Met ons politieke systeem, waarin economische groei bovenaan staat, verbranden we in enkele decennia de grondstoffen die de aarde in miljoenen jaren heeft opgehoopt. De hoogleraar schuwde zelfs het woord vandalisme niet. Mensen hebben allerlei afleidingsmanoeuvres om dit niet onder ogen te hoeven zien, verklaarde hij. Zoals het kwartje van Kok en de ecotax. Ze betalen dat en gaan door met het kopen van produkten.

De nieuwe term Econologie vind ik ook zo iets belachelijks", zo hervat Lyklema het thema van zijn rede. Dat is even gek als een eet-dieet. Je wilt mensen die moeten vermageren tevreden houden door ze lekker eten te geven."

Entropie

Lyklema verklaart de milieuproblematiek uit de thermodynamica. De Eerste hoofdwet van de thermodynamica zegt dat energie niet uit het niets kan worden gemaakt. Wanneer energie sneller wordt verbruikt dan via zonnestraling, wind- of waterenergie wordt vastgelegd, dan geldt op is op.

De Tweede hoofdwet leert dat elk systeem zonder energie-toevoeging van buitenaf streeft naar meer entropie of wanorde. Uit deze wet is zowel het milieu-probleem als het grondstoffenprobleem te verklaren. Koolstof en waterstof zitten bijvoorbeeld in steenkool en olie nog ordelijk gebonden. Bij verbranding komen ze vrij in de vorm van kleine, verstrooide moleculen als kooldioxide en watergas. En zo zitten mineralen in gesteenten nog stevig op hun plaats. Als je ze in de vorm van mest wanordelijk over het land verspreidt, vormen ze een probleem.

De afscheidsrede is het formele einde van een 33-jarige carrière als hoogleraar. Lyklema en zijn vakgroep hebben in die tijd internationaal school gemaakt in de grensvlak- en kolloïdchemie. Kolloïden zijn kleine deeltjes die in een vloeistof of gas zweven; ze kunnen ook gehecht zijn aan een vaste stof. Het gaat bijvoorbeeld om kleideeltjes in water, bacterien aan bodemdeeltjes, vetdruppels in melk, zeepdeeltjes aan vuile vezels of eiwitten aan een drager.

De grensvlakken van de deeltjes met hun omgeving zijn essentieel voor hun gedrag. Zo vormen bacterien met waterafstotende wanden gemakkelijk kolonies in water, omdat ze de neiging hebben deze waterafstotende wanden zoveel mogelijk bij elkaar te houden. Aan de oppervlakten van de kolloïden kunnen zich moleculen of ionen hechten, waardoor de eigenschappen veranderen. Kleine koolstofdeeltjes in water vlokken bijvoorbeeld niet uit wanneer je er zetmeel bij doet dat aan de koolstofdeeltjes gaat zitten. Bij de bestudering van het stabiliteitsgedrag zijn de aantrekkende en afstotende krachten rond de grensvlakken erg belangrijk.

Fundering

Waar Lyklema de vader van de Wageningse vakgroep wordt genoemd, was de Utrechtse hoogleraar Kruyt de grootvader van de Nederlandse school. Rond 1865 had een Engelsman wel ontdekt dat kolloïden zich op een heel eigen manier gedragen, maar Kruyt toonde in de jaren dertig aan welke enorme betekenis kolloïden hebben voor de technische industrie. Kruyts

opvolger Overbeek - de promotor van Lyklema - legde vervolgens samen met een andere zoon van Kruyt, Verwey, de theoretische fundering. Kolloidchemicus Verwey was toen al hoofd van het Natlab van Philips. Het Utrechtse onderzoek heeft veel spin-off gegeven naar de industrie. En de industrie wierp steeds weer nieuwe vragen op", zo verklaart Lyklema de opkomst van de Nederlandse school.

In 1962 nam Lyklema als hoogleraar zijn onderzoek aan zilverjodide-deeltjes in water mee naar Wageningen. Het bleek een handig modelsysteem om kolloiden te bestuderen. De stof is goed zuiver te krijgen en is stabiel. Rond het grensvlak spelen slechts twee belangrijke krachten een rol: de elektrostatische afstotingskracht en de VanderWaalskracht die zorgt voor aantrekking van de deeltjes.

Maar al snel boog zijn groep zich ook over complexere systemen, die voor de landbouw belangrijk zijn. Bijvoorbeeld ijzeroxide, dat veel in de bodem voorkomt. Later richtte de vakgroep zich ook op hechting van polymeren aan kolloiden. De lange staarten ervan kunnen elkaar afstoten, waardoor de deeltjes niet klonteren en het systeem stabiel blijft. Een principe dat ook in de verfindustrie wordt toegepast.

Lyklema heeft verschillende prijzen, gastprofessoraten en een eredoctoraat op zijn naam staan. Voor zijn internationale collega's heeft de vakgroep vorige week een symposium georganiseerd. Toch heeft hij zich persoonlijk niet onderscheiden met een belangrijke doorbraak. Er staat een theorie op naam van zijn Wageningse collega's Flier en Scheutjes, maar geen staat er op zijn eigen naam. Lyklema krijgt eerbetuigingen voor zijn werk over de hele breedte van de discipline, en voor de vele kinderen en kleinkinderen die hij onderwees en met ideeën bestookte. De kroon op zijn werk lijkt het vijfdelige boekwerk dat de fundamenteën van de kolloïden en grensvlakchemie behandelt. Lyklema heeft er nu twee delen van af.

Zowel in het eerste boek als in de afscheidsrede en in het onderzoek stond de thermodynamica centraal. Met hele duidelijke basisprincipes kun je een groot aantal uitspraken doen", verklaart de hoogleraar zijn gedrevenheid voor de natuurwetten rond energie en de neiging tot wanorde. Als bijvoorbeeld een stof bij hogere temperatuur beter aan een grensvlak adsorbeert dan bij lagere temperatuur, weet je zeker dat de drijvende kracht achter die adsorptie entropisch is. Het maakt niet uit om welke stof het gaat en om welk oppervlak. Ik refereer zo'n dertig artikelen per jaar en dan heb ik soms het gevoel hier wordt een denkfout gemaakt. Veelal blijkt de gedachtengang dan niet te rijmen met een van de twee hoofdwetten. Dan kun je hoog of laag springen, maar het klopt niet."

Oorlog

Zo leert de thermodynamica dus ook onherroepelijk dat de milieu-problemen zullen groeien. De schaarste aan grondstoffen zal over zo'n tachtig jaar tot oorlog leiden, voorspelt de hoogleraar. En de Landbouwniversiteit moet absoluut en met enorme prioriteit bevorderen dat de veestapel wordt teruggedrongen. Hoe? Dat moet je mijn collega's vragen. De Landbouwniversiteit heeft toch economen, veeteeltkundigen en teeltkundigen? Hebben we hier ook geen milieu-econoom? Milieu-econoom... dat doet mij toch weer denken aan het eet-dieet. Maar oke, als het gaat om economisch beheer van het milieu, kan ik er mee instemmen."

Lyklema, een bescheiden en vriendelijk man, heeft in tachtig bestuurscommissies op de LUW gezeten en daarin zijn belangstelling voor mensen vorm gegeven. Heeft hij vanuit zijn natuurwetenschappelijke achtergrond eerder zijn kritiek aan bestuursorganen voorgelegd? Misschien ga ik dat nu wel meer doen", bedenkt hij. Mijn taak was hier toch heel duidelijk wetenschappelijk onderzoek sturen en onderwijs geven. Ik hoop dat er iets van resonantie op mijn rede ontstaat. In de zin dat de LUW mij bijvoorbeeld eens vraagt om aan discussies mee te doen of voordrachten te houden."

Gebruiken bedrijven als Philips, Shell, Kodak en Unilever zijn onderzoek en advieswerk niet juist om produkten beter te verkopen, waardoor meer grondstoffen worden gebruikt? Ik moet toegeven dat er sprake is van een zekere ambivalentie. Ik wil mijn licht dan ook laten schijnen op de processen die maken dat produkten veel milieu-vriendelijker worden gemaakt. Daarmee los ik het probleem niet op, ik beperk de schade. We moeten goed onderscheid maken tussen het absolute van mijn rede en de situatie zoals die ontspoord is. In die situatie probeer je de schade te beperken. Schade voorkomen doe je alleen door fabrieken te sluiten."

Energiebronnen

Lyklema stelde tijdens zijn rede voor een energie-budget per gezin in te stellen, vergelijkbaar met de distributie-bonnen in de oorlog. Een gezin moet zo afwegen of het auto rijdt of een keer met het vliegtuig gaat. Het gezin zal sparen voor zonneboilers en proberen klein te blijven. Fabrieken zullen zich richten op energie-vriendelijke produkten. Energie-bonnen invoeren is bovendien eerlijker dan energie belasten, omdat rijken en armen dan evenveel bonnen krijgen. Het kan best, geeft de hoogleraar aan. In de oorlog had waren er ook voedselbonnen en tijdens de oliecrisis in de jaren zeventig lagen zulke bonnen klaar.

Anderen zullen ongetwijfeld betwisten dat economische groei nooit samen kan gaan met een schoon milieu en grondstofbeheer. Eerlijk gezegd had ik ook veel meer weerstand verwacht na mijn rede. Slechts twee of drie

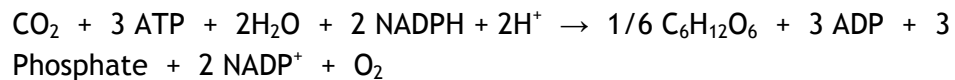
mensen zeiden dat ze er nog eens over na moesten denken. Het gros zei het ermee eens te zijn."

Politieke haalbaarheid is dan wel weer een andere kant. Die is er natuurlijk niet. Politieke partijen doen wat prettig is voor de mensen, anders krijgen ze geen stemmen. Daarmee wil ik het democratisch systeem niet opheffen, want dan krijg je het gevaar van een dictatuur. Liever kies ik de weg van bewustwording."

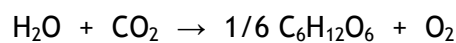
In hoeverre ik als hoogleraar hiermee bezig ben geweest? Het bewustzijn groeit met de jaren. Het nageslacht zal beoordelen of mijn baan als hoogleraar niet met te veel entropie-verhoging gepaard is gegaan.

Bijlage 5 Notitie Prof. Dr. H. Westerhoff, april 2010 (aangepast)

The assimilation equation for the Calvin cycle is, per C-mole:



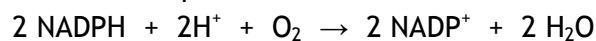
I write this as the reverse of the oxidation of glucose:



plus the hydrolysis of 3 ATP:



Plus the complete oxidation of 2 NADPH:



The combustion of glucose to carbon dioxide has a standard Gibbs energy difference of 476 kJ/C-mol.

The hydrolysis of ATP under irrelevant intracellular conditions may be as high as 45 kJ/mol ATP. Using this three times gives 135 kJ.

The midpoint potential of NADPH is -0.32 V, that of oxygen is +0.83 V. The difference is 1.15 V. Divided by 0.0096, this is 120 kJ/mol electrons, which is 240 kJ/mol NADPH. Using this two times gives 480 kJ.

The Gibbs energy of the NADPH oxidation plus the ATP hydrolysis is then 595 kJ, which is higher than the Gibbs free energy required to make the glucose (476 kJ/C-mol). The efficiency is surprisingly high: 80 %, but I have used standard Gibbs energies for NADPH oxidation and for glucose oxidation.

When calculating from the photon free energy the efficiency is of course lower.