

De tweede hoofdwet

entropie volgens Clausius

Voor elke toestandsverandering van een systeem geldt:

$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$

Voor een irreversibele uitvoering van de toestandsverandering geldt

$$\frac{\delta q}{T} < dS$$

- de definitie van entropie
- de uitdrukking dat entropie een toestandsfunctie is
- een kwantitatief onderscheid tussen reversibele en irreversibele toestandsveranderingen

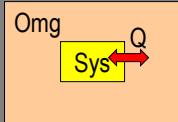
De tweede hoofdwet

fenomenologische interpretatie

$$dU = \delta_r q + \delta_r w = \delta q + \delta w$$
$$\delta_r q > \delta q$$

- $\delta_r w < \delta w$
- je moet meer leveren
 - je krijgt minder terug

entropie als evolutieprincipe



- $dS_{sys} + dS_{omg} > 0$ irreversibele verandering
 $dS_{sys} + dS_{omg} = 0$ evenwicht

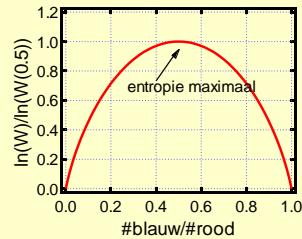
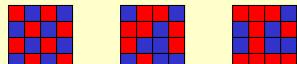


De tweede hoofdwet

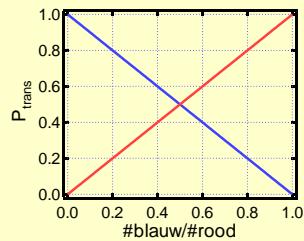
Statistische interpretatie

$$S = k_B \ln W$$

W : aantal realisatiemogelijkheden



evolutie en evenwicht
~
overgangswaarschijnlijkheden



De tweede hoofdwet

entropie bij ideale gassen

isotherme expansie

$$dU = \delta_r q - pdV = 0$$

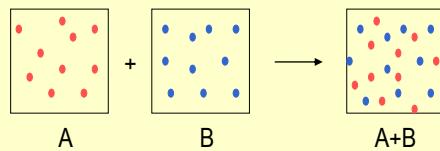
$$dS = \frac{\delta_r q}{T}$$



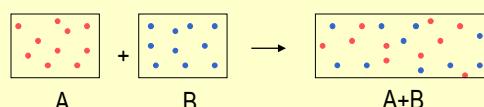
$$\Delta S_m = \int \frac{p}{T} dV = \int \frac{R}{V} dV$$

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

additiviteit



Ideale gassen beïnvloeden elkaar niet $\Delta S_{meng} = 0$



Wat is de mengentropie in dit geval?

De tweede hoofdwet

entropie en fysicochemische processen

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{prod}) - S^\circ(\text{reag})$$

fysische toestandsveranderingen

→ reversibel onder p-T controle



$$\Delta S = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

→ regel van Hildebrand (empirisch!)

$$\Delta S^\circ \approx 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rightarrow DS^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 109 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

chemische toestandsveranderingen

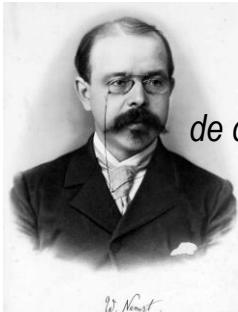
→ irreversibel onder p-T controle

- ✓ chemisch evenwicht
- ✓ elektrochemisch evenwicht

$$\Delta S^\circ = \sum_p v_p S^\circ(p) - \sum_r v_r S^\circ(r)$$

→ additiviteit

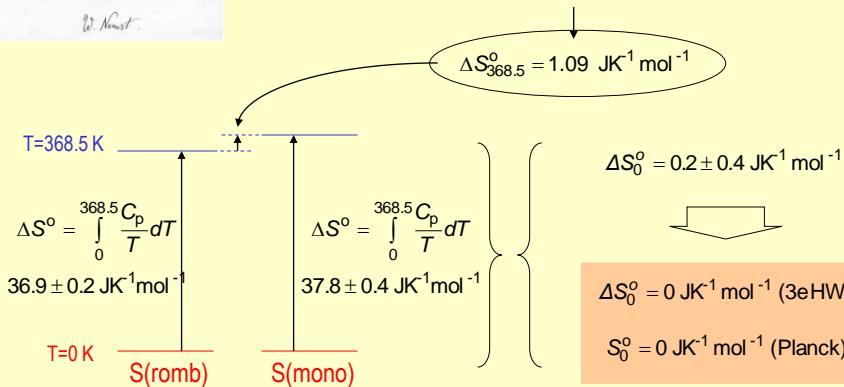
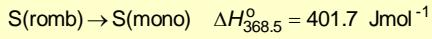
- ✓ geen mengfasen
- ✓ ideale gasmengsels



De tweede hoofdwet

de derde hoofdwet van de thermodynamica

fasetransformaties van zwavel



De tweede hoofdwet

entropieberekening volgens de derde hoofdwet

S°(N ₂) volgens de derde hoofdwet (1 mol, tot 298 K)			
T (K)	proces	berekening	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
0 - 10	opwarmen	$\int (C_p/T) dT$ (Debye)	1.92
10 - 35.6	opwarmen	$\int (C_p/T) dT$ (experiment)	25.25
35.6	transitie (s ₁ →s ₂)	ΔH/T (experiment)	6.43
35.6 - 63	opwarmen	$\int (C_p/T) dT$ (experiment)	23.38
63	transitie (s ₂ →l)	ΔH/T (experiment)	11.42
63 - 77	opwarmen	$\int (C_p/T) dT$ (experiment)	11.41
77	transitie (l→g)	ΔH/T (experiment)	72.13
77 - 298	opwarmen	$\int (C_p/T) dT$ (experiment)	40.12
0 - 298			192.06

S°_{m,298}(N₂)