

## 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*

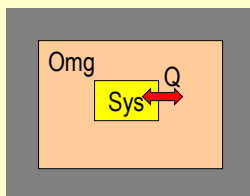
$$dU = \delta_r q + \delta_r w = \delta q + \delta w$$
$$\delta_r q > \delta q$$



$$\delta_r w < \delta w$$

- je moet meer leveren
- je krijgt minder terug

### *entropie als evolutieprincipe*



$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{omg}} > 0 \quad \text{irreversibele verandering}$$

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{omg}} = 0 \quad \text{evenwicht}$$

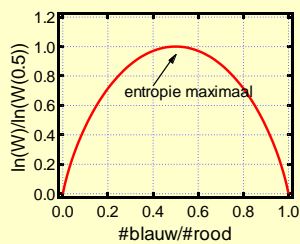
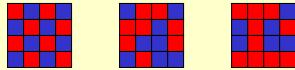


## De tweede hoofdwet

*Statistische interpretatie*

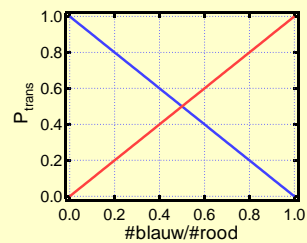
$$S = k_B \ln W$$

$W$ : aantal realisatiemogelijkheden



evolutie en evenwicht

~  
overgangswaarschijnlijkheden



## De tweede hoofdwet

*entropie bij ideale gassen*

**isotherme expansie**

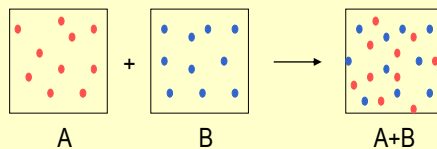
$$dU = \delta_r q - p dV = 0$$

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

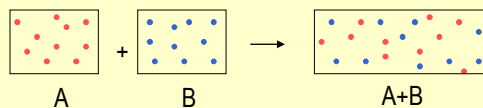
$$\Delta S_m = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV$$

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

**additiviteit**




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



Wat is de mengentropie in dit geval?

De tweede hoofdwet	
entropie en physicochemische processen	
$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{prod}) - S^\circ(\text{reag})$	
<p><b>fysische toestandsveranderingen</b></p> <p>→ reversibel onder p-T controle</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;"><math>\Delta S = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}</math></p> <p>→ regel van Hildebrand (empirisch!)</p> <p style="text-align: center;"><math>\Delta S^\circ \cong 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}</math></p> <p>→ <math>DS^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}</math></p>	<p><b>chemische toestandsveranderingen</b></p> <p>→ irreversibel onder p-T controle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ chemisch evenwicht</li> <li>✓ elektrochemisch evenwicht</li> </ul> <p style="text-align: center;"><math>\Delta S^\circ = \sum_p \nu_p S^\circ(p) - \sum_r \nu_r S^\circ(r)</math></p> <p>→ <b>additiviteit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ geen mengfasen</li> <li>✓ ideale gasmengsels</li> </ul>



## De tweede hoofdwet

### de derde hoofdwet van de thermodynamica

**fasetransformaties van zwavel**

$\text{S(romb)} \rightarrow \text{S(mono)} \quad \Delta H_{368.5}^\circ = 401.7 \text{ J mol}^{-1}$

↓

$\Delta S_{368.5}^\circ = 1.09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T = 368.5 \text{ K}$

$\Delta S^\circ = \int_0^{368.5} \frac{C_p}{T} dT$

$36.9 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T = 0 \text{ K}$

**S(romb)**

$\Delta S^\circ = \int_0^{368.5} \frac{C_p}{T} dT$

$37.8 \pm 0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**S(mono)**

$\Delta S_0^\circ = 0.2 \pm 0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

↓

$\Delta S_0^\circ = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (3eHW)

$S_0^\circ = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (Planck)

De tweede hoofdwet

entropieberekening volgens de derde hoofdwet

S°(N <sub>2</sub> ) volgens de derde hoofdwet (1 mol, tot 298 K)			
T (K)	proces	berekening	ΔS° (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
0 - 10	opwarmen	∫(C <sub>p</sub> /T)dT (Debye)	1.92
10 - 35.6	opwarmen	∫(C <sub>p</sub> /T)dT (experiment)	25.25
35.6	transitie (s <sub>1</sub> →s <sub>2</sub> )	ΔH/T (experiment)	6.43
35.6 - 63	opwarmen	∫(C <sub>p</sub> /T)dT (experiment)	23.38
63	transitie (s <sub>2</sub> →l)	ΔH/T (experiment)	11.42
63 - 77	opwarmen	∫(C <sub>p</sub> /T)dT (experiment)	11.41
77	transitie (l→g)	ΔH/T (experiment)	72.13
77 - 298	opwarmen	∫(C <sub>p</sub> /T)dT (experiment)	40.12
0 - 298			192.06

S<sup>o</sup><sub>m,298</sub>(N<sub>2</sub>)