OPEN LESSEN

KROKUSVAKANTIE 2026

SCHEIKUNDIGE THERMODYNAMICA - hoorcollege

Prof. Maarten Sabbe

08:30 – 10:00

UNIVERSITEIT GENT

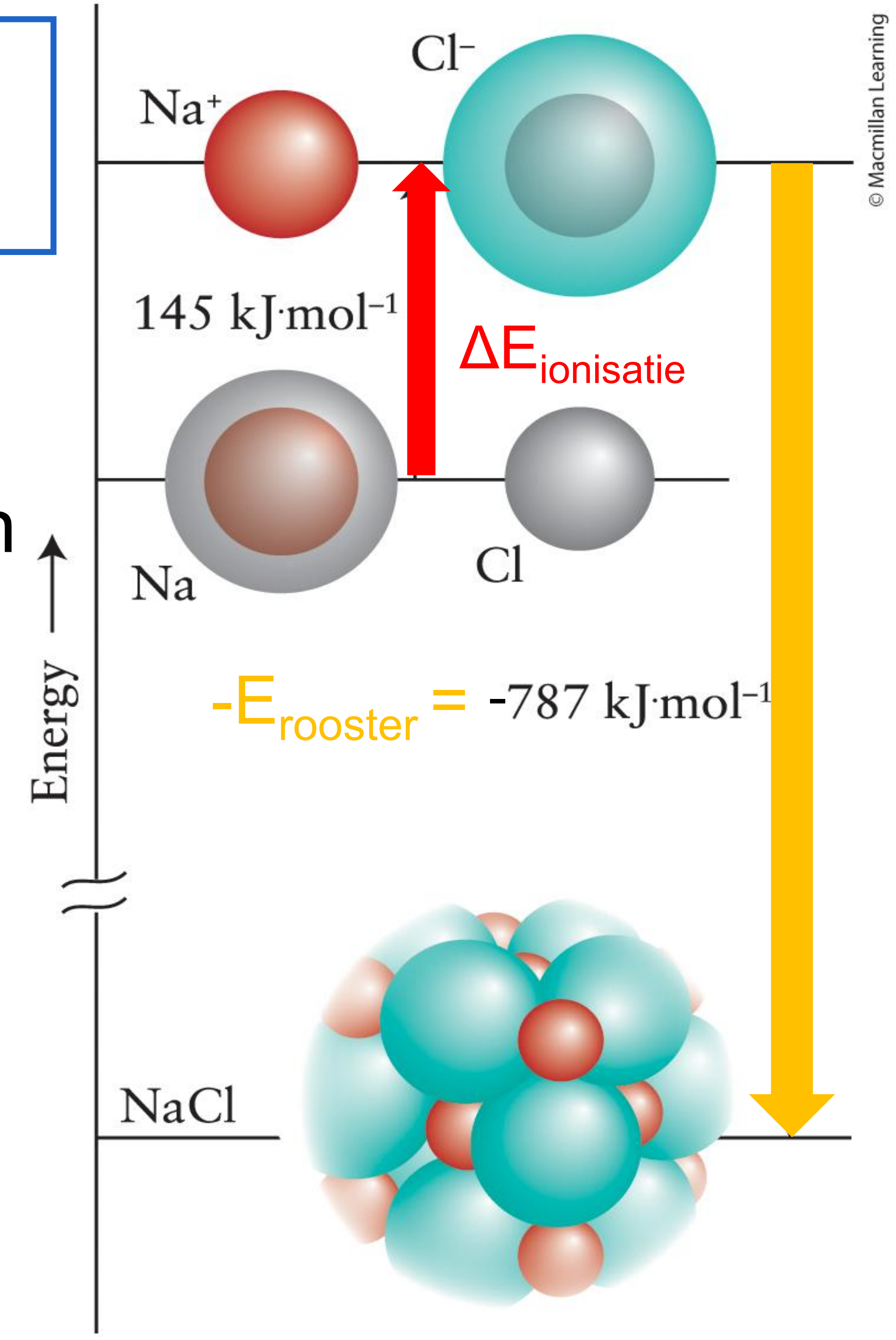
Topic 4E
Born-Haber cycli

Herhaling ‘bouw’: roosterenergie in ionaire binding

= is de energie die vrijkomt bij vorming van 1 mol van de ionaire verbinding uit de samenstellende ionen in de gasfase

- de roosterenergie van een ionaire verbinding is een maat voor de sterkte waarmee de ionen samengehouden worden in het kristalrooster

  ⇒ hoe groter $|E_{rooster}|$, hoe sterker de ionen bij elkaar gehouden worden in het kristalrooster (hoe stabieler het kristalrooster)



Nieuwe vraag: hoe meten we dat, een roosterenergie?
Zoals de meeste metingen gebeurt dit bij *constante druk*

…erk op: net zoals bij de EA, komt een positieve waarde van $E_{rooster}$ overeen met energie die vrijkomt, m.a.w. een pijl naar beneden op het energiediagram

Zie ‘Scheikunde: bouw van de materie’ deel 2A.3

Roosterenthalpie van ionaire verbindingen, ΔH_L

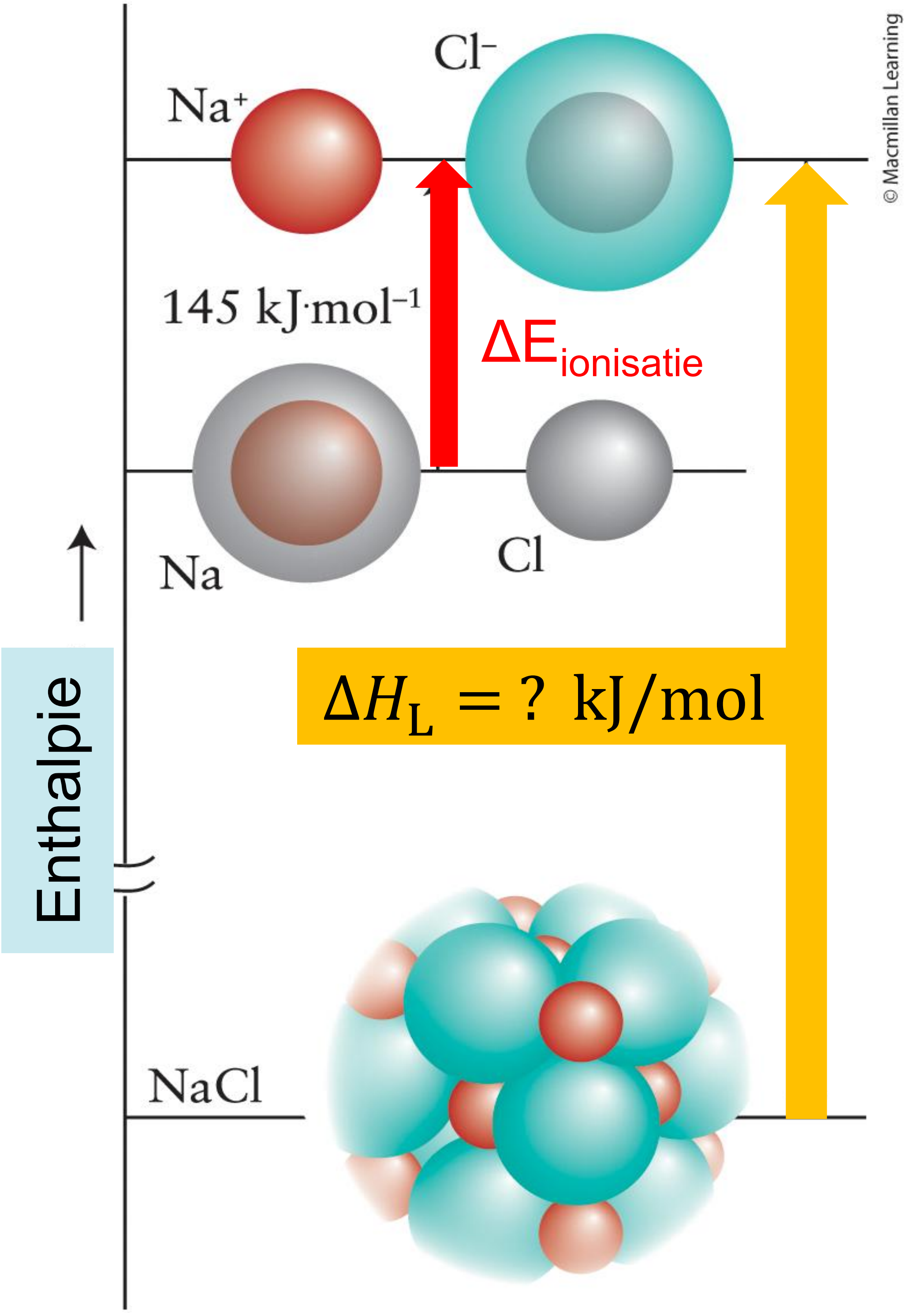
- De roosterenthalpie (Lattice enthalpy), ΔH_L, is de enthalpieverandering nodig voor het vormen van gasvormige ionen uit een ionair kristalrooster.

$$\Delta H_\mathrm{L} = H_m(ion)_{(g)} - H_m(solid)$$

Voor dit voorbeeld beschrijft de roosterenthalpie het proces:

$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)}$

$$\Delta H_\mathrm{L}(\mathrm{NaCl}) = H_m(\mathrm{Na^+})_{(g)} + H_m(\mathrm{Cl^-})_{(g)} - H_m(\mathrm{NaCl_{(s)}})$$



Probleem: Omwille van de instabiliteit van ionen in de gasfase is dit in de praktijk niet op te meten

Een Born-Haber cyclus laat toe de ΔH te meten van stappen die onmeetbaar of ongekend zijn

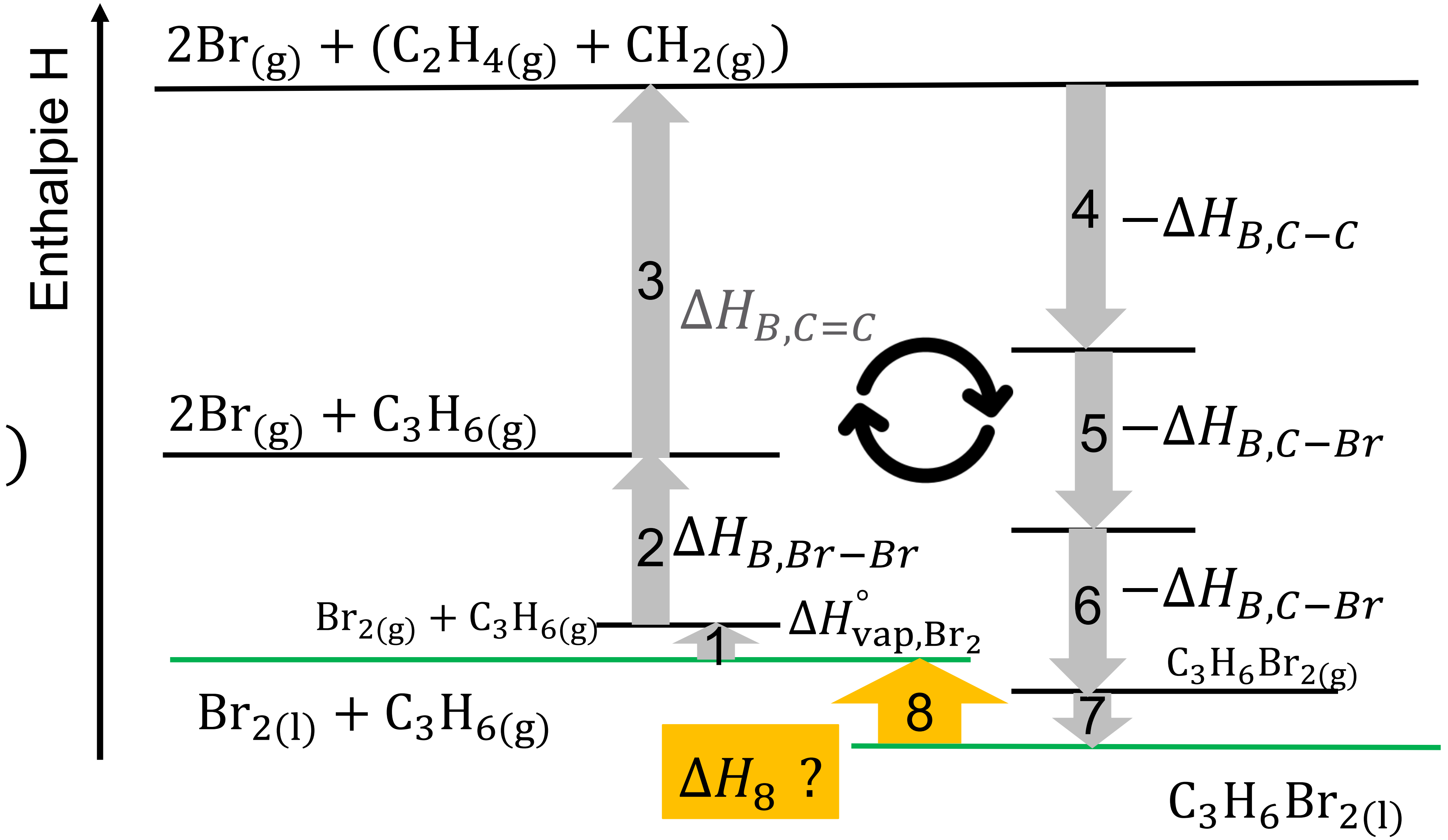
Een **Born-Haber-cyclus** is een **gesloten pad aan stappen**, waarbij op het **einde de begintoestand** opnieuw bereikt wordt.

De totale enthalpieverandering van zo'n cyclus moet 0 zijn omdat enthalpie een toestandsfunctie is:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 = 0$$

$$\Delta H_8 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7)$$

Voorbeeld 4E.2 was al een voorbeeld van zo'n gesloten cyclus

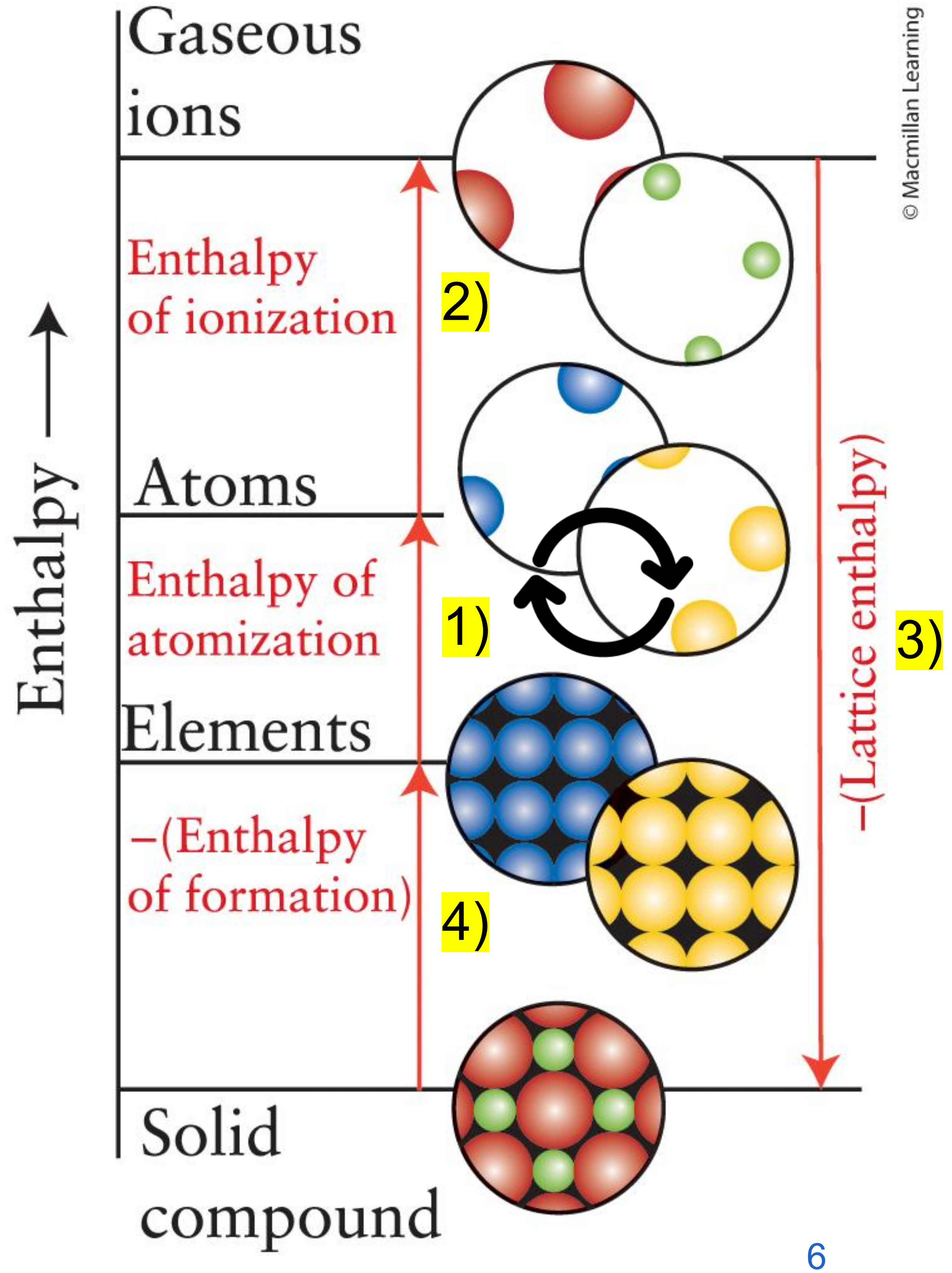


De roosterenthalpie kan berekend worden met een Born-Habercyclus

De ΔH_{L} van een vaste stof kan indirect gemeten worden door de wet van Hess toe te passen op een Born-Haber-cyclus.

In deze **Born-Haber cyclus** worden volgende stappen doorlopen:

1) elementen worden geatomiseerd tot gasvormige atomen (*atomisatie-enthalpie* ΔH_a)
2) gasvormige atomen worden geïoniseerd → *ionisatie- en elektronenaffiniteitsenthalpie*
3) gasvormige ionen worden gecombineerd tot de ionaire vaste stof ($-\Delta H_{\mathrm{L}}$)
4) en wordt ionaire vaste stof weer ontbonden tot elementen ($-\Delta H_{\mathrm{f}}(\text{ionaire verbinding})$)



Ionisatie-energie en elektronaffiniteit in enthalpie-vorm

- **ionisatie-enthalpie, $\boldsymbol{\Delta H_{ion}}$:**
  De 1ste ionisatie-energie, I_1, is de energieverandering wanneer in de gasfase een elektron wordt verwijderd uit een atoom in de grondtoestand (zie Scheikunde: bouw van de materie, Topic 1F).De ionisatie-energie (enthalpy of ionisation), $\Delta H_{\mathrm{ion},1}$ is de enthalpieverandering bij dit proces.

$$X_{(g)} \rightarrow X^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)} \qquad\qquad \Delta H_{\mathrm{ion},1}$$

- **elektronaffiniteitsenthalpie, $\boldsymbol{\Delta H_{eg}}$ ("electron gain") :**
  De elektronenaffiniteit, $\mathrm{E_{ea}}$, is de energie die vrijkomt als een elektron wordt opgenomen door een atoom in de gasfase in de grondtoestand (zie Scheikunde: bouw van de materie, Topic 1F). De elektronaffiniteitsenthalpie (enthalpy of electron gain), ΔH_{eg}, is de enthalpieverandering bij dit proces.

$$X_{(g)} + e^{-}_{(g)} \rightarrow X^{-}_{(g)} \qquad\qquad \Delta H_{\mathrm{eg}}$$

Let op voor de tekenconventie: $\Delta H_{\mathrm{eg}} = -E_{ea}$

vb.: $\Delta H_{\mathrm{eg}} \ll 0$ (zeer exotherm) voor halogenen want door e^- toevoegen wordt een octetstructuur bereikt
(zeer hoge elektronenaffiniteit, $\mathrm{E_{ea}} > 0$)

voorbeeld 4E.1

Bepaal de roosterenergie in KCl ($\Delta H_{\mathrm{L,KCl}(s)}$) aan de hand van een Born-Haber cyclus.

Gegeven:

$\Delta H^{\circ}_{f,\mathrm{K}(g)} = +89.24\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$\Delta H^{\circ}_{f,\mathrm{Cl}(g)} = +121.68\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Vormingsenthalpieën van atomen in de gasfase

$I_{1,K} = +418\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$I_{1,Cl} = +1255\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Ionisatie-enthalpieën

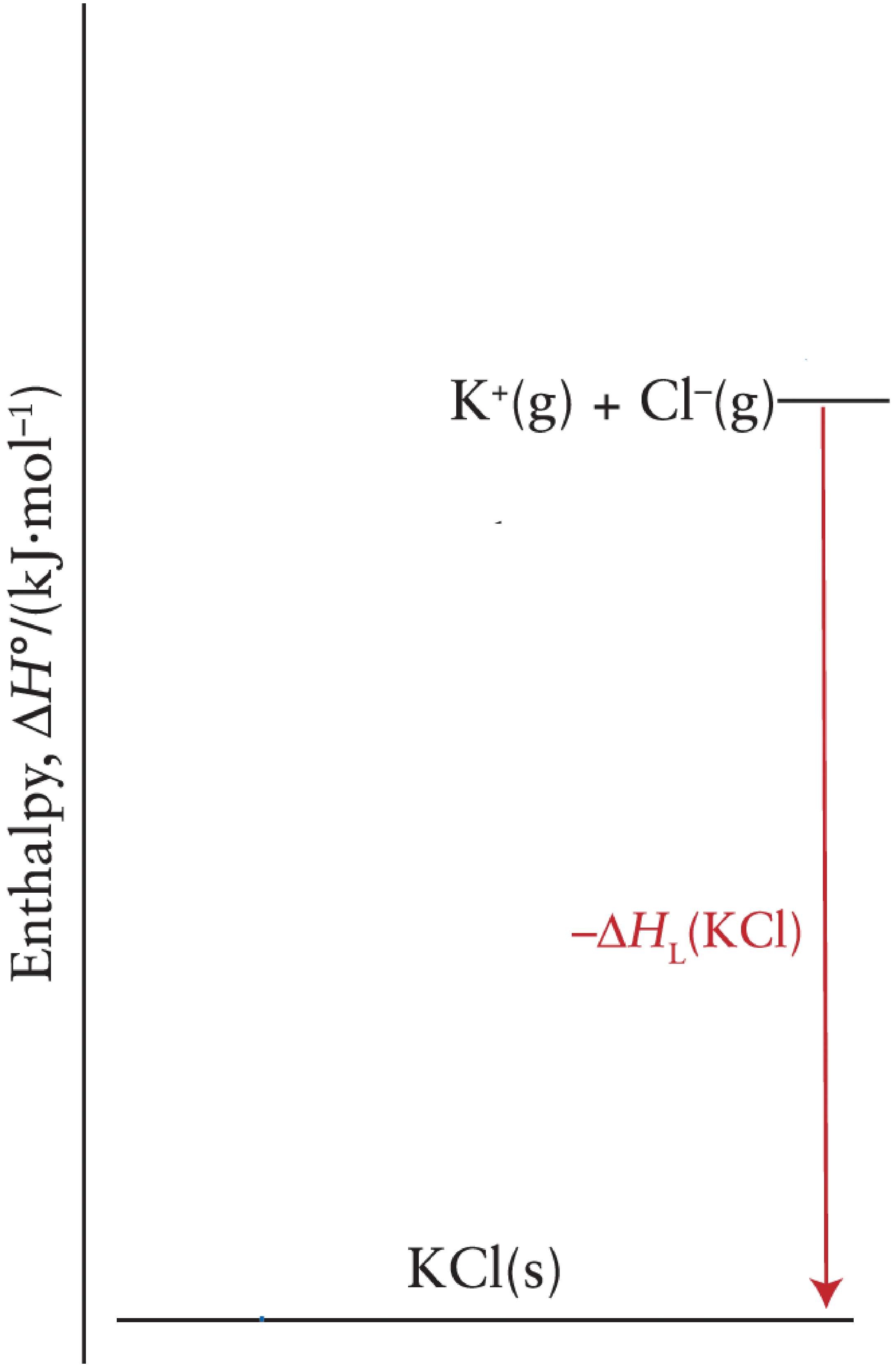
$E_{ea,K} = +48\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

$E_{ea,Cl} = +349\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

elektronaffiniteitsenthalpieën

$\Delta H^{\circ}_{f,KCl(s)} = -436.75\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Vormingsenthalpie van ionaire verbinding



voorbeeld 4E.1: oplossing

1) atomiseren van elementen tot gasvormige atomen*

(a) $K_{(s)} \rightarrow K_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{f,K(g)} = +89.24 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) $\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{f,Cl(g)} = +121.68 \text{ kJ mol}^{-1}$

2) ioniseren van de atomen#

(c) $K_{(g)} \rightarrow K^+_{(g)} + e^-_{(g)}$ $\Delta H_{\text{ion},1} = I_1 = +418 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) $Cl_{(g)} + e^-_{(g)} \rightarrow Cl^-_{(g)}$ $\Delta H_{\text{eg}} = -E_{ea} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$

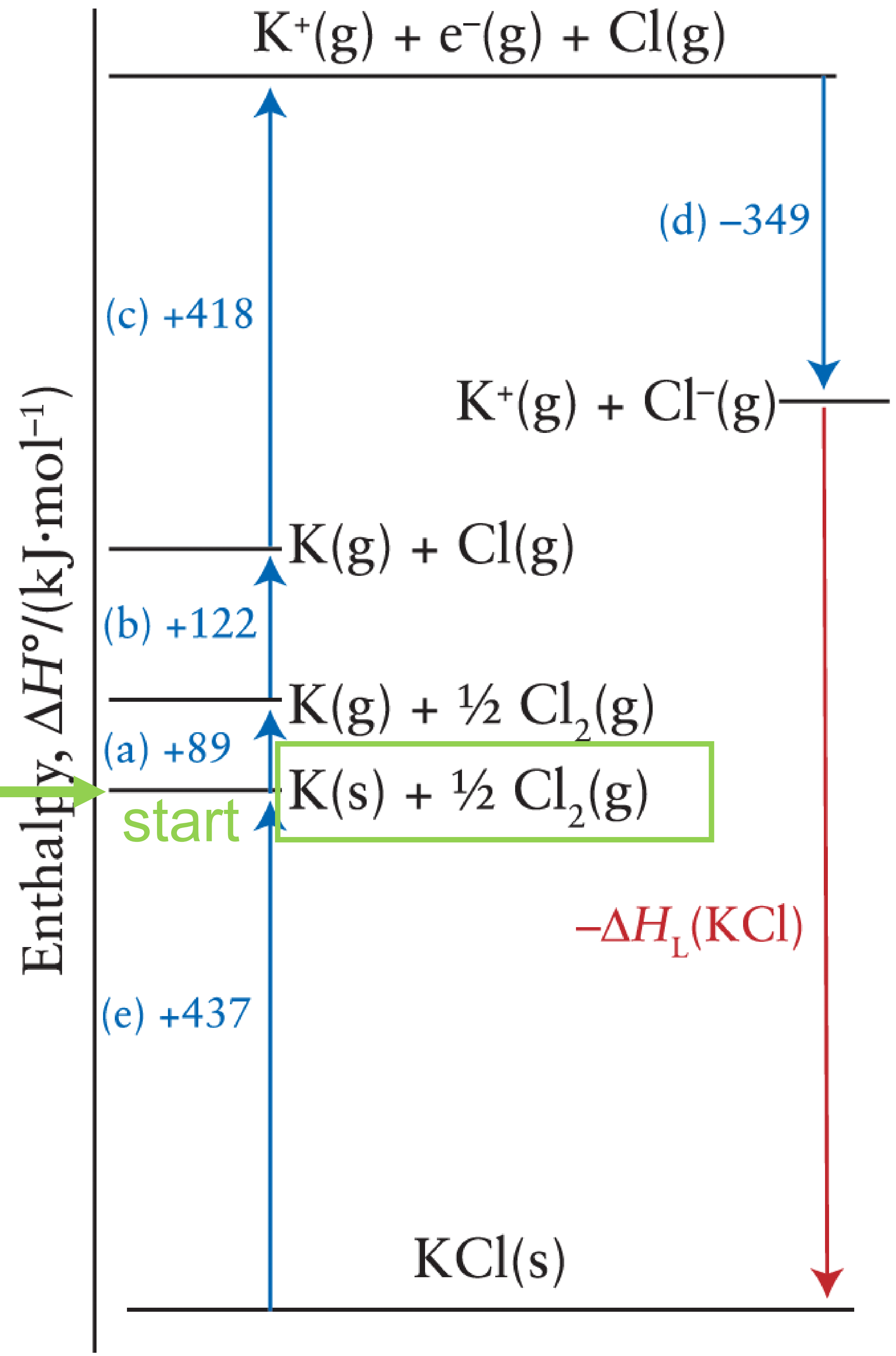
3) vormen van ionaire stof KCl(s)

$K^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \rightarrow KCl_{(s)}$ $-\Delta H_{L,KCl(s)} = ?$

4) ontbinden van KCl(s) tot elementen*

(e) $KCl_{(s)} \rightarrow K_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)}$ $\Delta H_r = -\Delta H^\circ_{f,KCl(s)} = -(-436.75 \text{ kJ mol}^{-1})$

Elementen in hun standaard-toestand



* waarden in Appendix 2A

waarden in Appendix 2D

voorbeeld 4E.1: oplossing

Born-Haber cyclus:

$$a + b + c + d + \left(-\Delta H_{\mathrm{L,KCl(s)}}\right) + e = 0$$

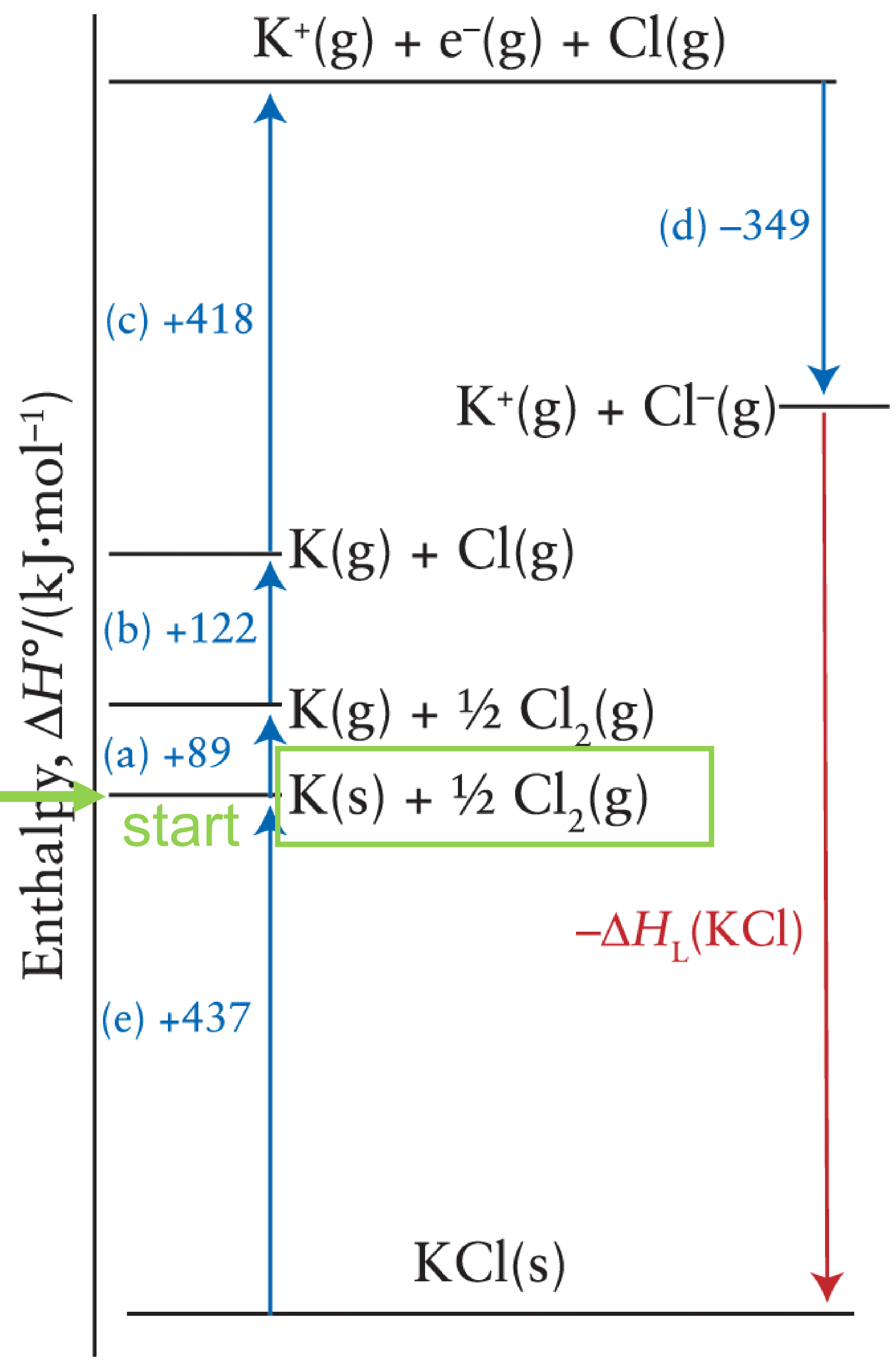
$$\Delta H^{\circ}_{f,K(g)} + \Delta H^{\circ}_{f,Cl(g)} + \Delta H_{\mathrm{ion,1}} + \Delta H_{\mathrm{eg}} - \Delta H_{\mathrm{L,KCl(s)}} + \Delta H_r = 0$$

Elementen in hun standaard-toestand

$$89.24 + 121.68 + 418 + (-349) - \Delta H_{\mathrm{L,KCl(s)}} + 436.75 = 0$$

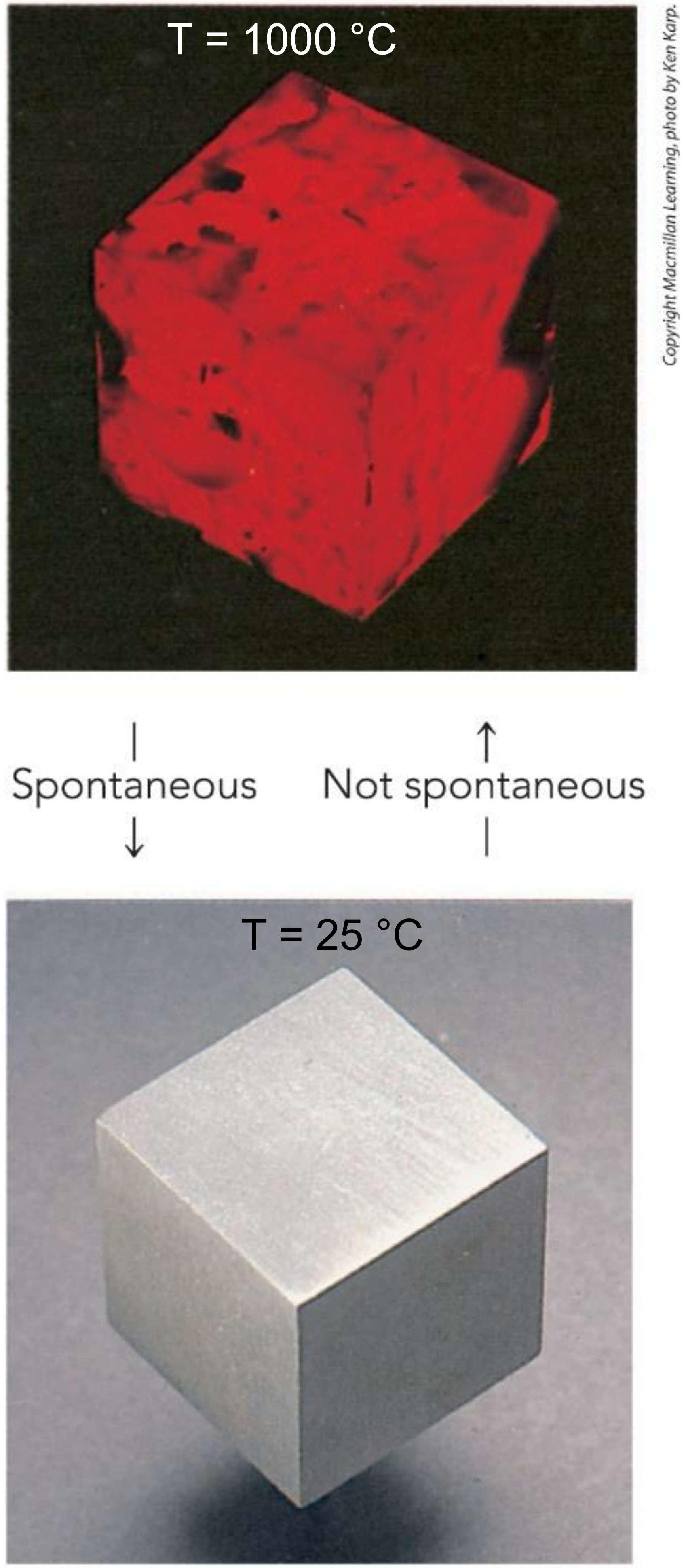
$$716.67 - \Delta H_{\mathrm{L,KCl(s)}} = 0$$

$$\Delta H_{\mathrm{L,KCl(s)}} = 716.67\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$



Topic 4F
entropie, S

spontaan versus niet-spontaan proces

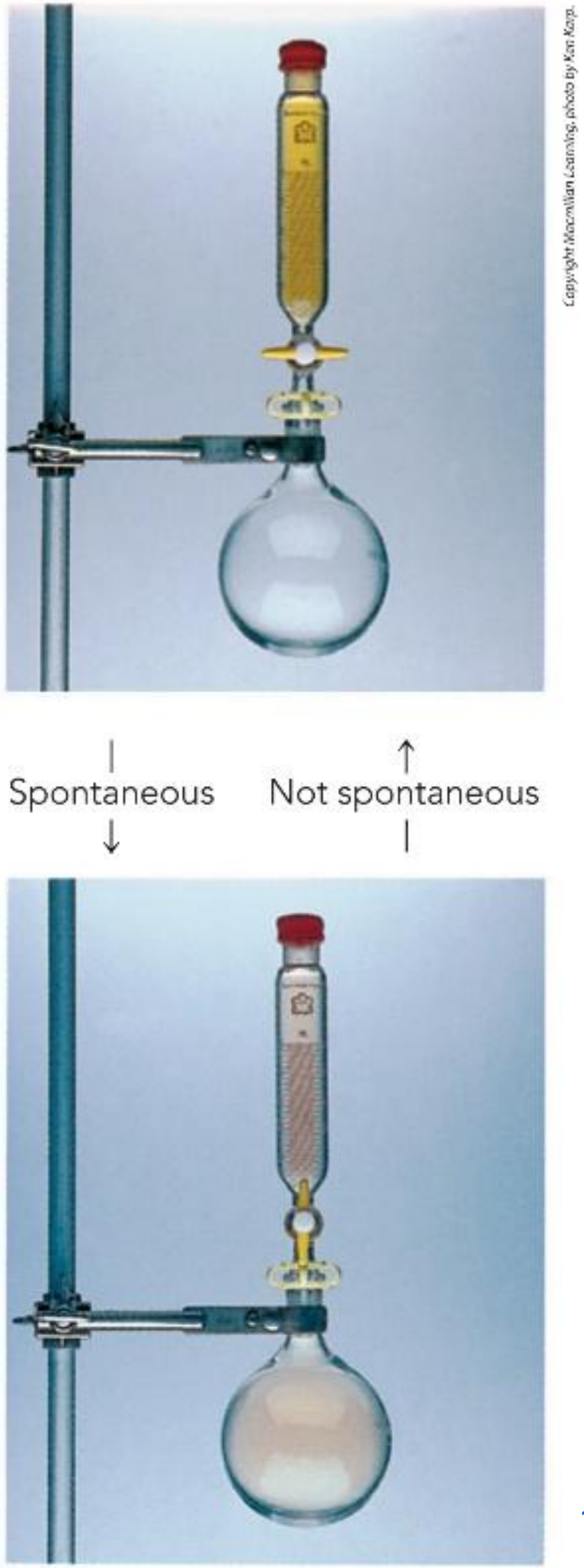


Een heet voorwerp koelt spontaan af in een koudere omgeving

Een gas vult spontaan alle ruimte

Waarom hebben sommige reacties en processen de neiging om plaats te vinden en andere niet?

Waarom vindt er überhaupt een reactie plaats?



$NO_{2(g)}$

lucht

$NO_{2(g)}$ +lucht

$NO_{2(g)}$ +lucht

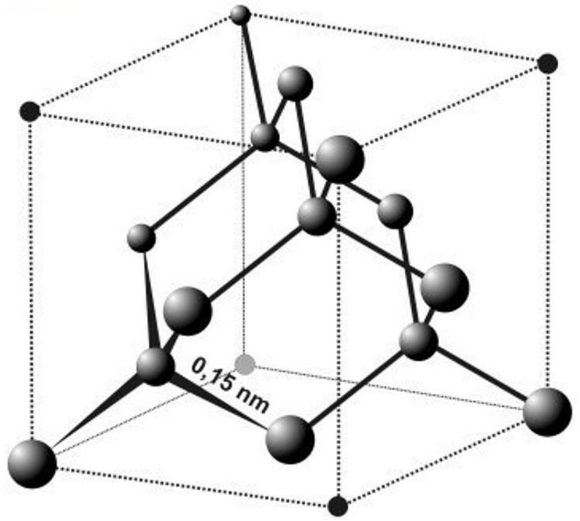
spontaan vs. niet-spontaan proces

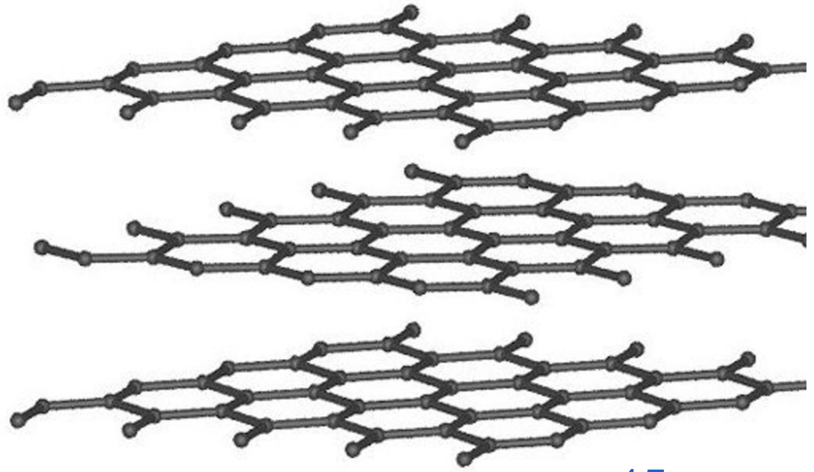
- Een **spontaan proces** is een **proces dat de neiging heeft om plaats te vinden zonder dat er externe arbeid (w) aan te pas hoeft te komen**.

- Niet-spontane processen zijn zeker mogelijk maar *enkel als er arbeid op het systeem uitgeoefend wordt*

- De thermodynamische drijvende kracht van een spontaan proces is toename in 'wanorde' op moleculair niveau

- Een spontaan proces hoeft niet snel te gaan:
  bvb.: ijs smelt spontaan maar niet instantaan
  diamant wordt niet instantaan grafiet





De omzetting van diamant naar grafiet is spontaan bij 1 bar, maar heel traag

Spontaniteit heeft te maken met waarschijnlijkheid

Als je een lading bakstenen uit een vrachtwagen kiept, welke stapel bakstenen ga je meest waarschijnlijk produceren?

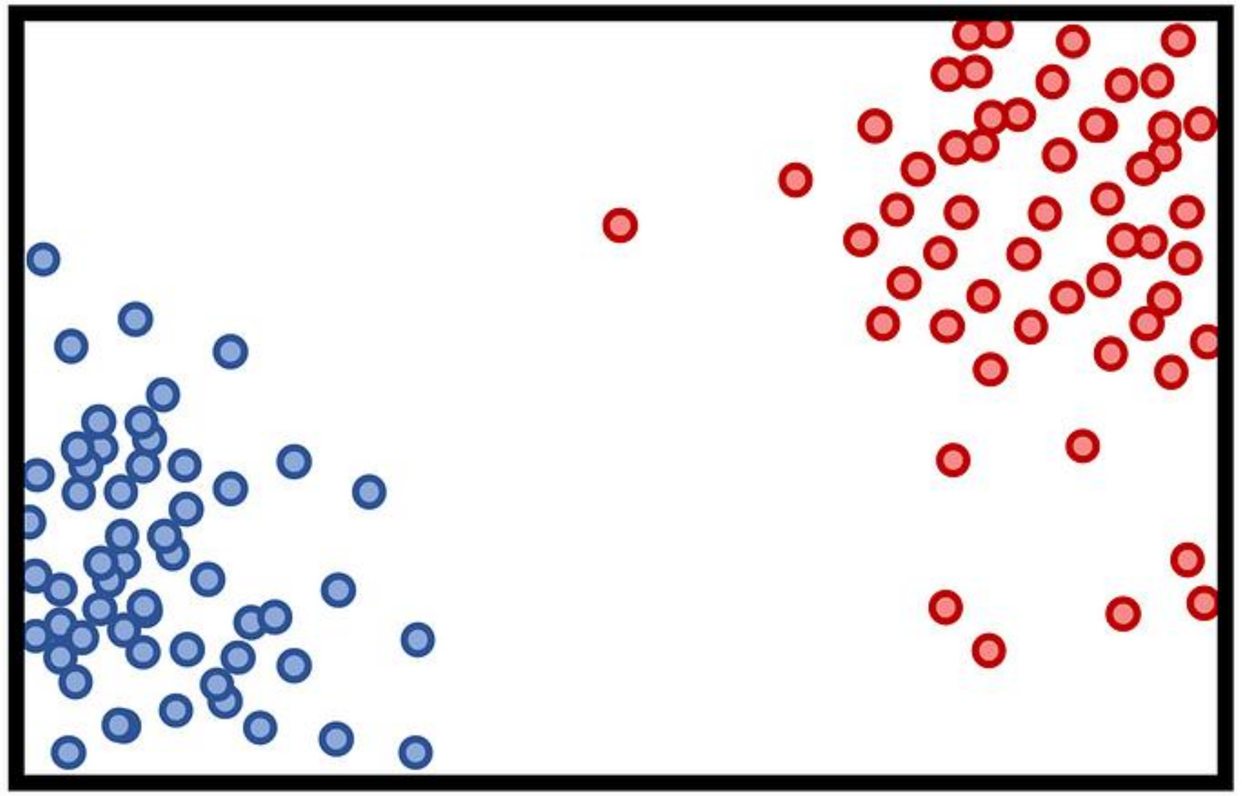
Welke van de 2 configuraties waarbij de bakstenen precies in de getoonde stapeling liggen is meest waarschijnlijk?

Entropie *S* is een maat voor het aantal mogelijke realisaties van een systeem

- Entropie, S [J/K] is een maat voor ‘wanorde’: wat is *het aantal mogelijke manieren waarop een systeem gerealiseerd kan worden*?.

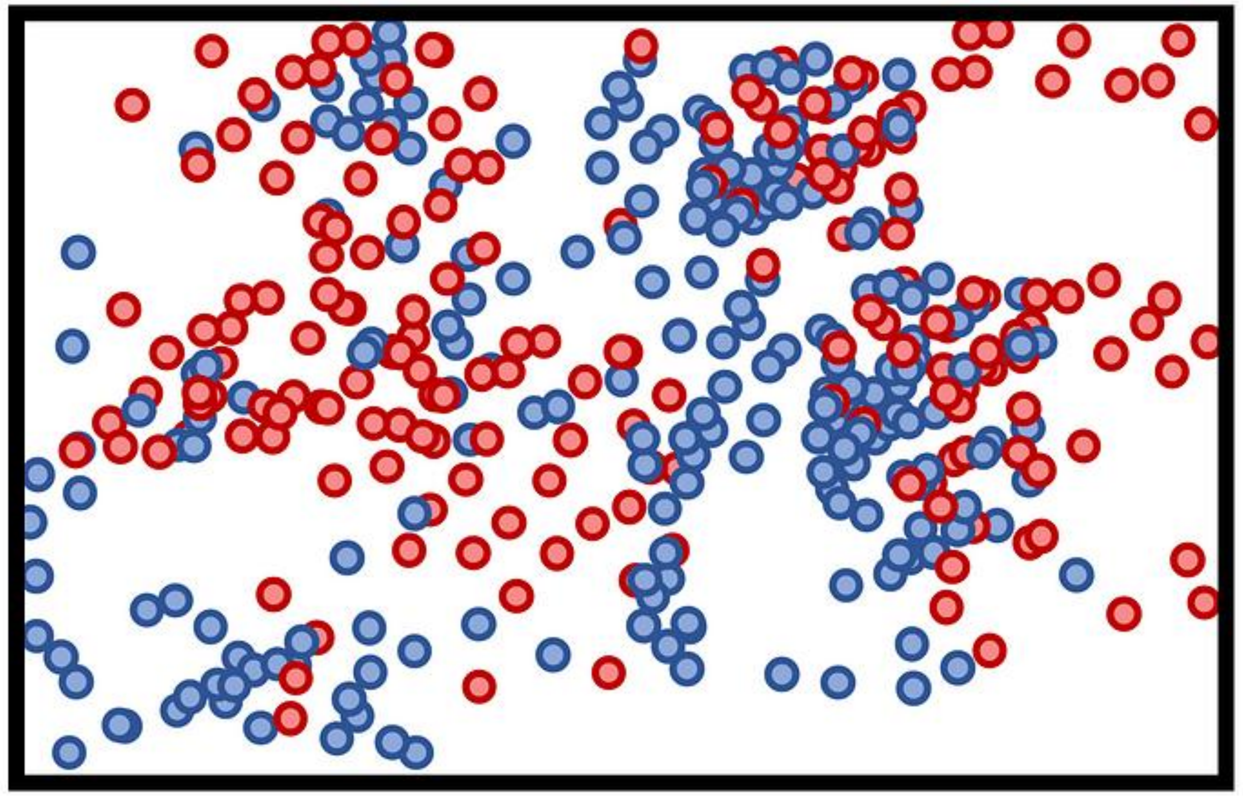
  In een mengsel van rode en blauwe moleculen…

… is het aantal realisaties waarbij de blauwe en rode moleculen gescheiden zijn eerder beperkt



Low Entropy

… is het aantal realisaties waarbij de blauwe en rode moleculen gemengd zijn veel groter

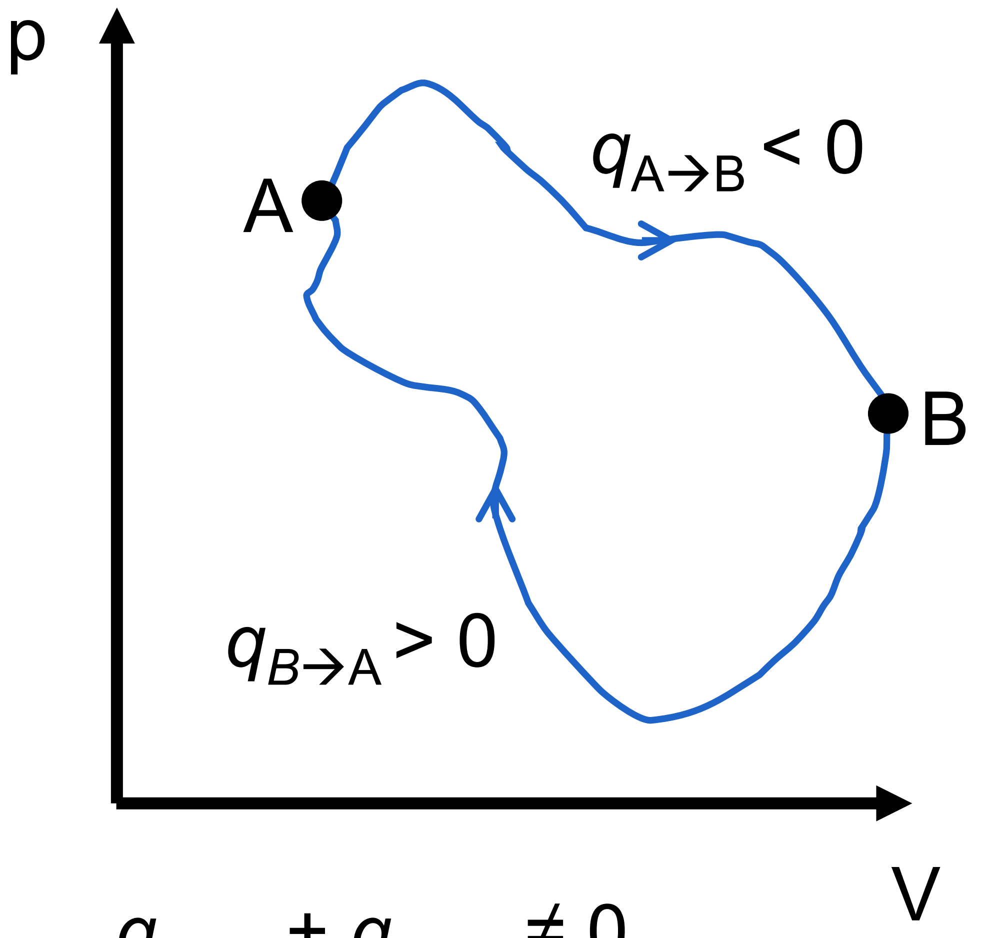


High Entropy

Entropie: de ontdekking

Warmte q is een trajectfunctie, geen toestandsfunctie: bvb. isotherme expansie uitvoeren, reversibel of met constante tegendruk: verschillende q

De functie $\int \frac{dq_{rev}}{T}$ blijkt wél een toestandsfunctie te zijn



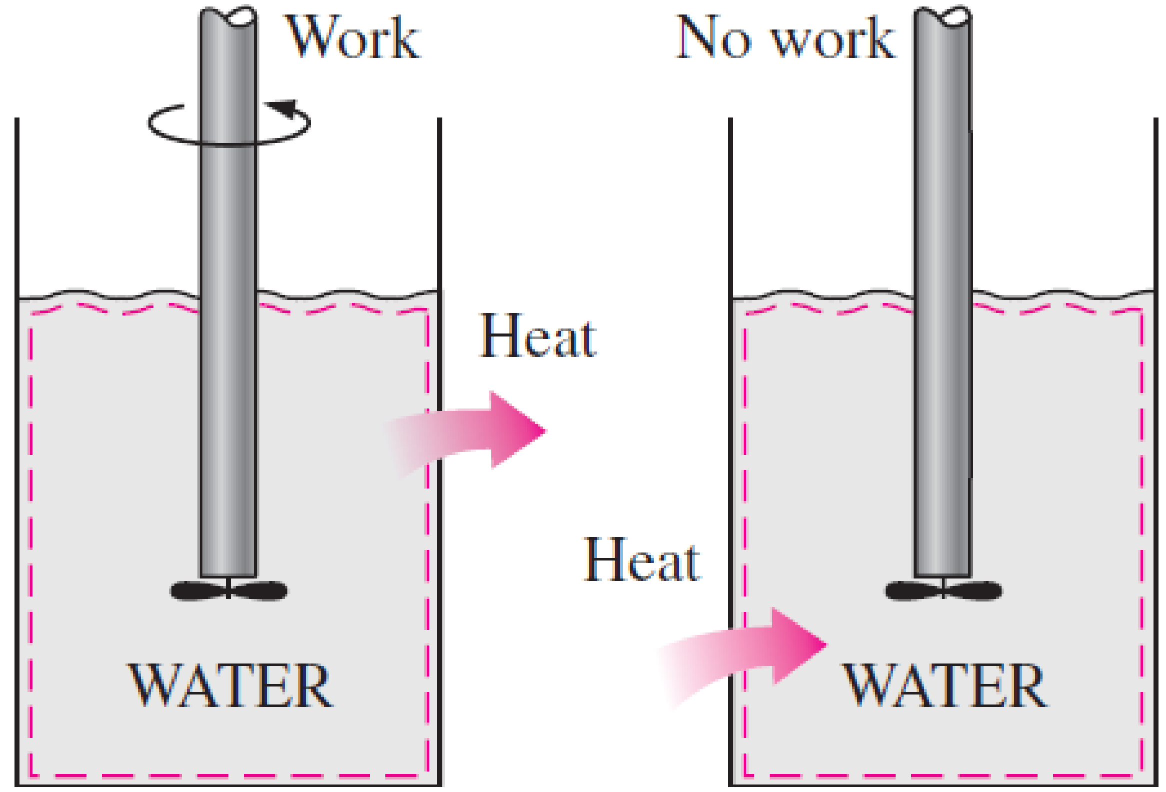
$q_{A \to B} + q_{B \to A} \neq 0$

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} + \int_B^A \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

Tegelijk onderzocht men welke processen wel of niet spontaan zijn en waarom

voorlopige formulering van de 2de hoofdwet volgens **Kelvin**

Het blijkt **niet mogelijk** te zijn om **thermische energie** volledig om te zetten in **mechanische energie**



thermodynamische definitie van entropieverandering ΔS

- Voor een proces uitgevoerd bij **constante temperatuur T** is de ΔS van het systeem evenredig met de **hoeveelheid warmte die bij het reversibel uitvoeren** van het proces uitgewisseld wordt, q_{rev}, en **omgekeerd evenredig met de temperatuur** waarbij het proces uitgevoerd wordt:

$$\mathrm{d}S = \frac{dq_{rev}}{T} \quad [\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}]$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad [\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}]$$

S is een toestandsfunctie:
De berekening van ΔS vereist reversibel toegevoerde warmte, maar de berekende ΔS geldt dan ook voor een irreversibel pad met zelfde begin- en eindtoestand

Vb.: bij 100 J warmte toevoeren aan water van 25 °C verandert de entropie van het water met:

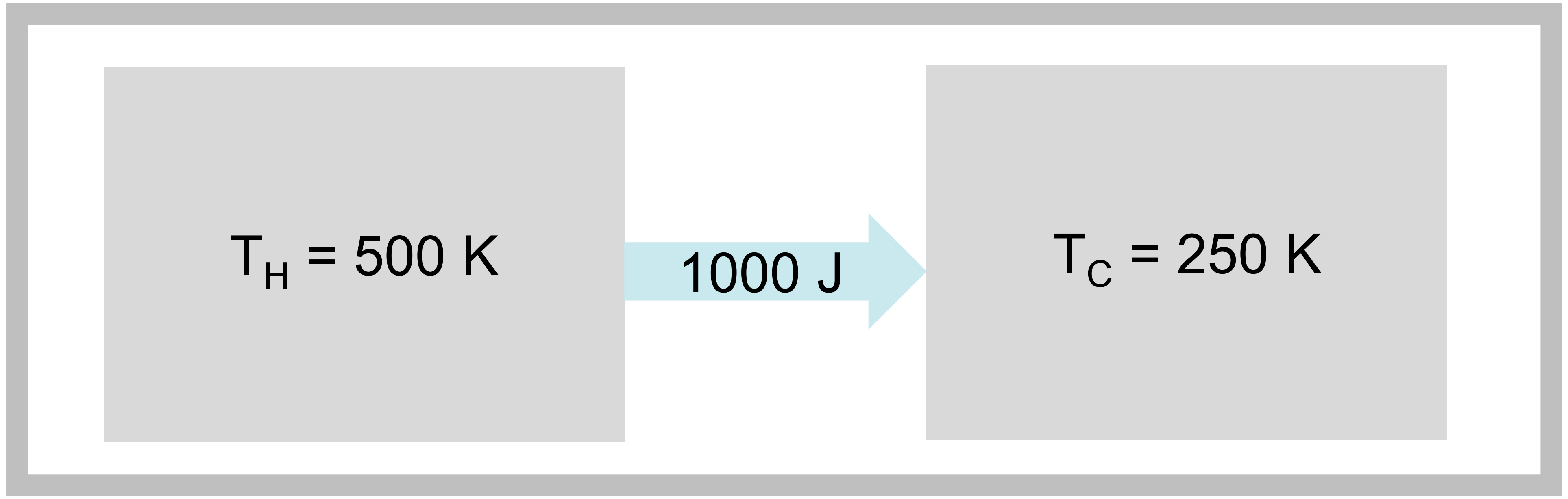
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{100\ \mathrm{J}}{298\ \mathrm{K}} = +0.336\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

de tweede hoofdwet

2de hoofdwet van de thermodynamica:
De **entropie** van een geïsoleerd systeem neemt toe tijdens elke spontane verandering.

Neem als voorbeeld de overdracht van 1000 J warmte van een voorwerp bij 500 K naar een voorwerp bij 250 K waarbij de voorwerpen groot genoeg zijn om hun temperatuur zo goed als constant te houden tijdens deze warmteoverdracht. Beide voorwerpen zitten samen in een geïsoleerd systeem.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$



$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_H = (-2+4)\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} = +2\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

→ dit proces is dus spontaan

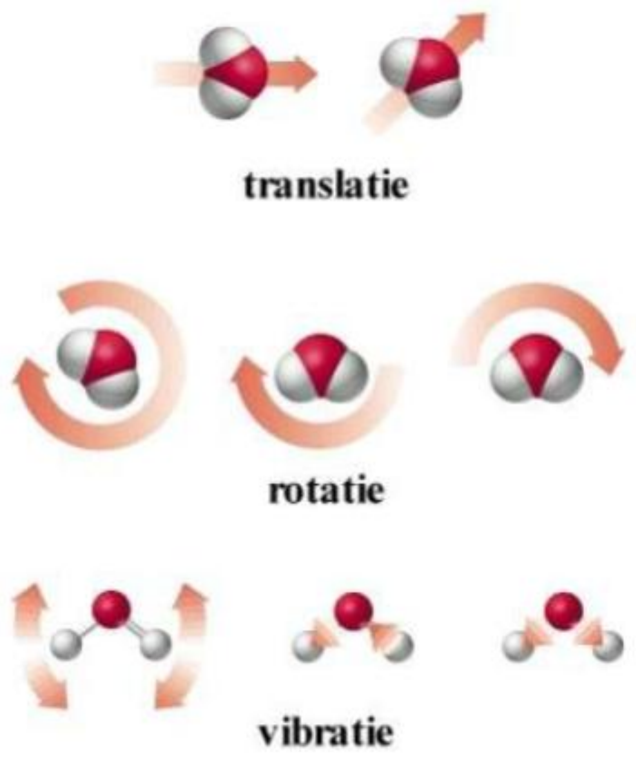
$$\Delta S_H = \frac{-1000\ \mathrm{J}}{500\ \mathrm{K}} = -2\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \qquad \Delta S_C = \frac{+1000\ \mathrm{J}}{250\ \mathrm{K}} = +4\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

Voor het omgekeerde proces, warmte-overdracht van 250 naar 500 K, geldt duidelijk

$\Delta S = -2\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ → dit proces is dus niet spontaan

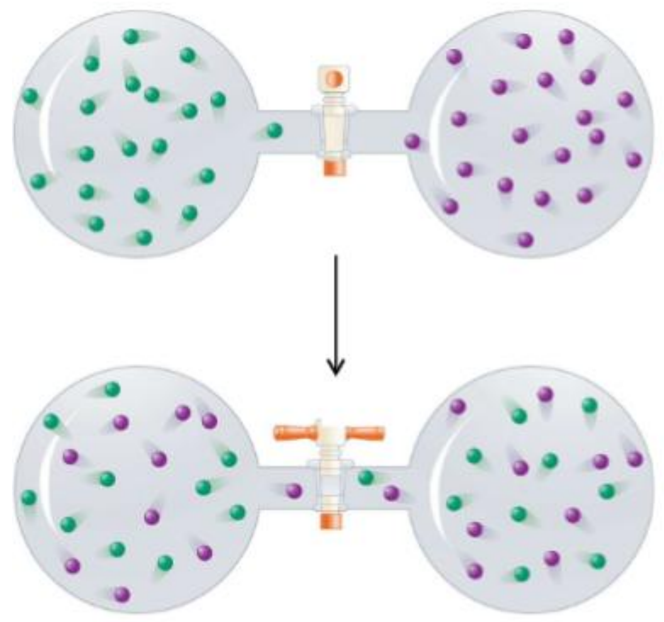
Entropie en ‘wanorde’

De entropieverandering ΔS van een systeem is het gevolg van een verandering in de thermische en/of de positionele wanorde van het systeem.



- thermische wanorde: gerelateerd aan de bewegingsmogelijkheden van elke molecule/deeltje
  voorbeeld: opwarmen = $T\ \uparrow \Rightarrow E_{kin} \uparrow \Rightarrow v \uparrow \Rightarrow \Delta S \uparrow$

- positionele wanorde: gerelateerd aan het aantal verschillende mogelijke posities die de moleculen/deeltjes kunnen innemen in het beschikbare volume
  voorbeelden: expansie = $\mathrm{V} \uparrow \Rightarrow$ meer beschikbare posities $\Rightarrow \Delta S \uparrow$
  mengen van stoffen: meer mogelijke ordeningen $\Rightarrow \Delta S \uparrow$



ΔS bij fysische processen

- fysische processen: samenstelling blijft constant, d.i. identiteit en aantal mol van verbinding wijzigen niet (m.a.w. n = constant)
  i. expanderen/comprimeren van een verbinding bij contante T: V-wijziging (zie 4F.3)

  ii. opwarmen/afkoelen van een verbinding: T-wijziging (zie 4F.4)

  iii. faseovergang van een verbinding bij constante P én $T = T_{faseovergang}$ (zie 4F.5)

i. expanderen/comprimeren van een ideaal gas

Voor **isotherme expansie** van een ideaal gas geldt $\Delta U = 0$
En dus $q_{\mathrm{rev}} = -\mathrm{w}_{\mathrm{rev}}$ waarbij $\mathrm{w}_{\mathrm{rev}} = -P\Delta V$

- infinitesimale verandering dS als V→ V+dV

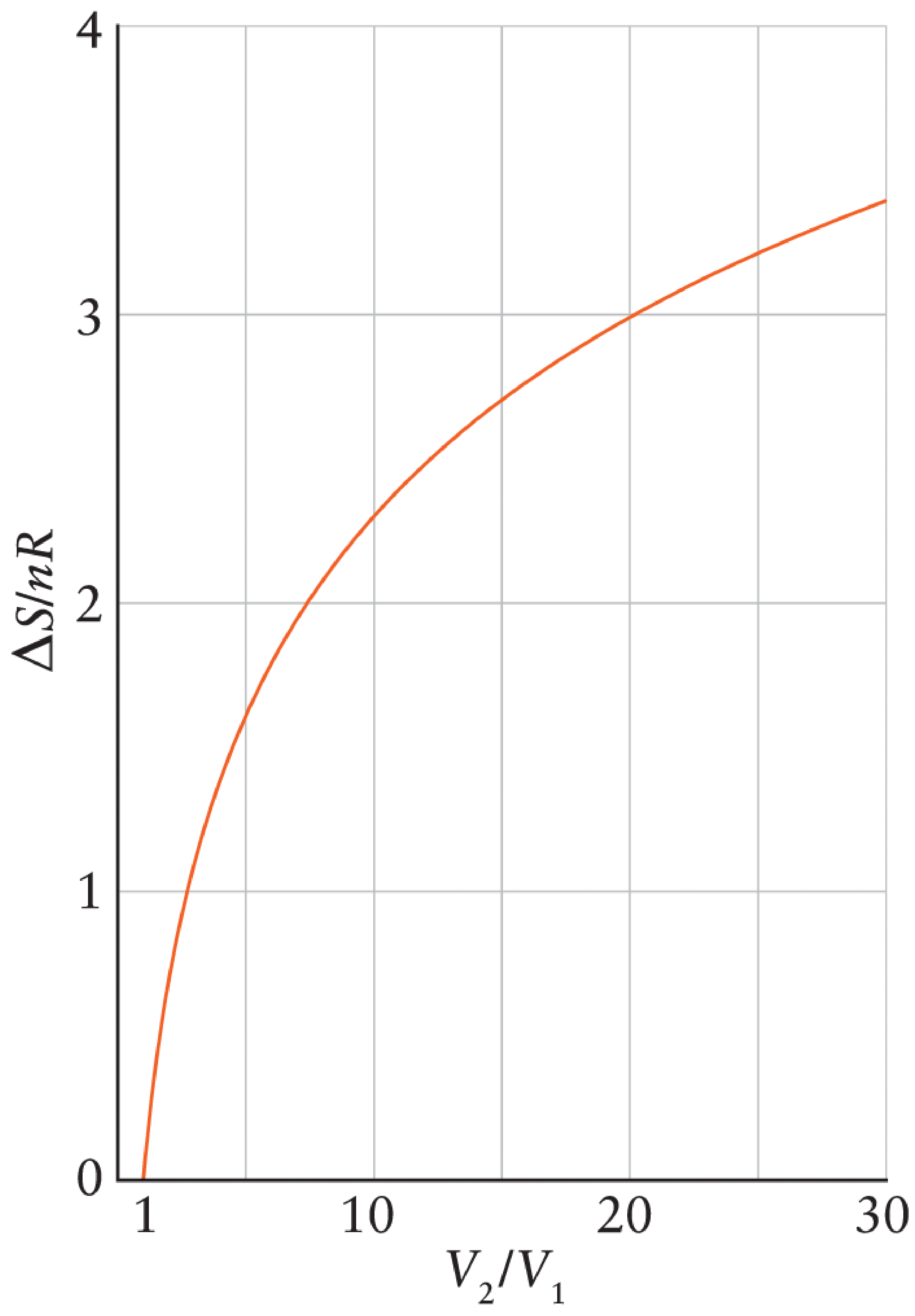
$$dq_{rev} = -\mathrm{dw}_{\mathrm{rev}} = PdV = \frac{nRT}{V}dV \qquad \text{(voor ideaal gas)}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{nRT}{V}dV = \frac{nR}{V}dV$$

- macroscopische verandering dS als V→ V+dV

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{P,rev}}{T} = \int_1^2 \frac{nR}{V}dV = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

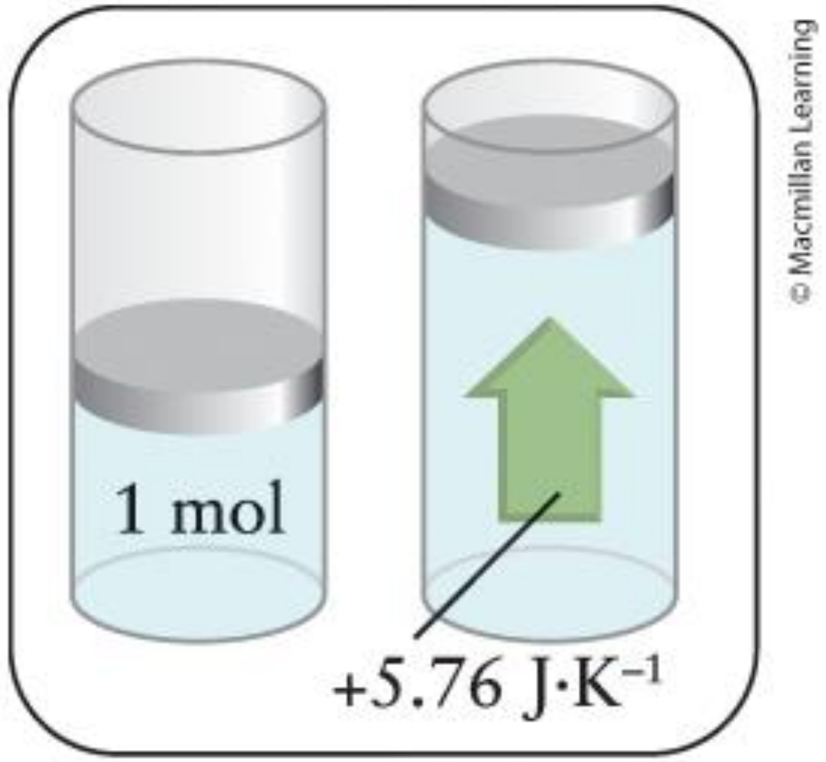
$$\boxed{\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$



voorbeeld 4F.2

Meteorologen moeten begrijpen hoe de thermodynamische eigenschappen van lucht worden beïnvloed door verschillende omstandigheden. Ze kunnen beginnen met het bestuderen van stikstof, het hoofdbestanddeel van lucht.

Wat is de verandering in entropie van het N_2 wanneer 1.00 mol N_2 isotherm uitzet van 22.0 L naar 44.0 L?



<u>oplossing:</u>

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1\ \mathrm{mol} \cdot 8.314\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}} \cdot \ln\left(\frac{44\ \mathrm{L}}{22\ \mathrm{L}}\right)$$

$$\Delta S = +5.76\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

ii. opwarmen/afkoelen van een verbinding

constante druk P

$$q_{\mathrm{P,rev}} = \mathrm{C_P}\Delta T = nC_{P,\mathrm{m}}\Delta T$$
$$q_{P,rev} = \Delta H$$

constant volume V

$$q_V = \mathrm{C_V}\Delta T = nC_{V,\mathrm{m}}\Delta T$$
$$q_{V,rev} = \Delta U$$

- infinitesimale verandering dS als T→ T+dT

$$dq_{P,rev} = n\, C_{P,m}(T)dT = dH$$

$$dS = \frac{n\, C_{P,m}(T)dT}{T}$$

$$dq_{V,rev} = n\, C_{V,m}(T)dT = dU$$

$$dS = \frac{n\, C_{V,m}(T)dT}{T}$$

- macroscopische verandering dS als T→ T+dT (C_m *is onafhankelijk van T ondersteld*)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{P,rev}}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{P,m}(T)}{T}dT$$

$$\Delta S = nC_{P,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

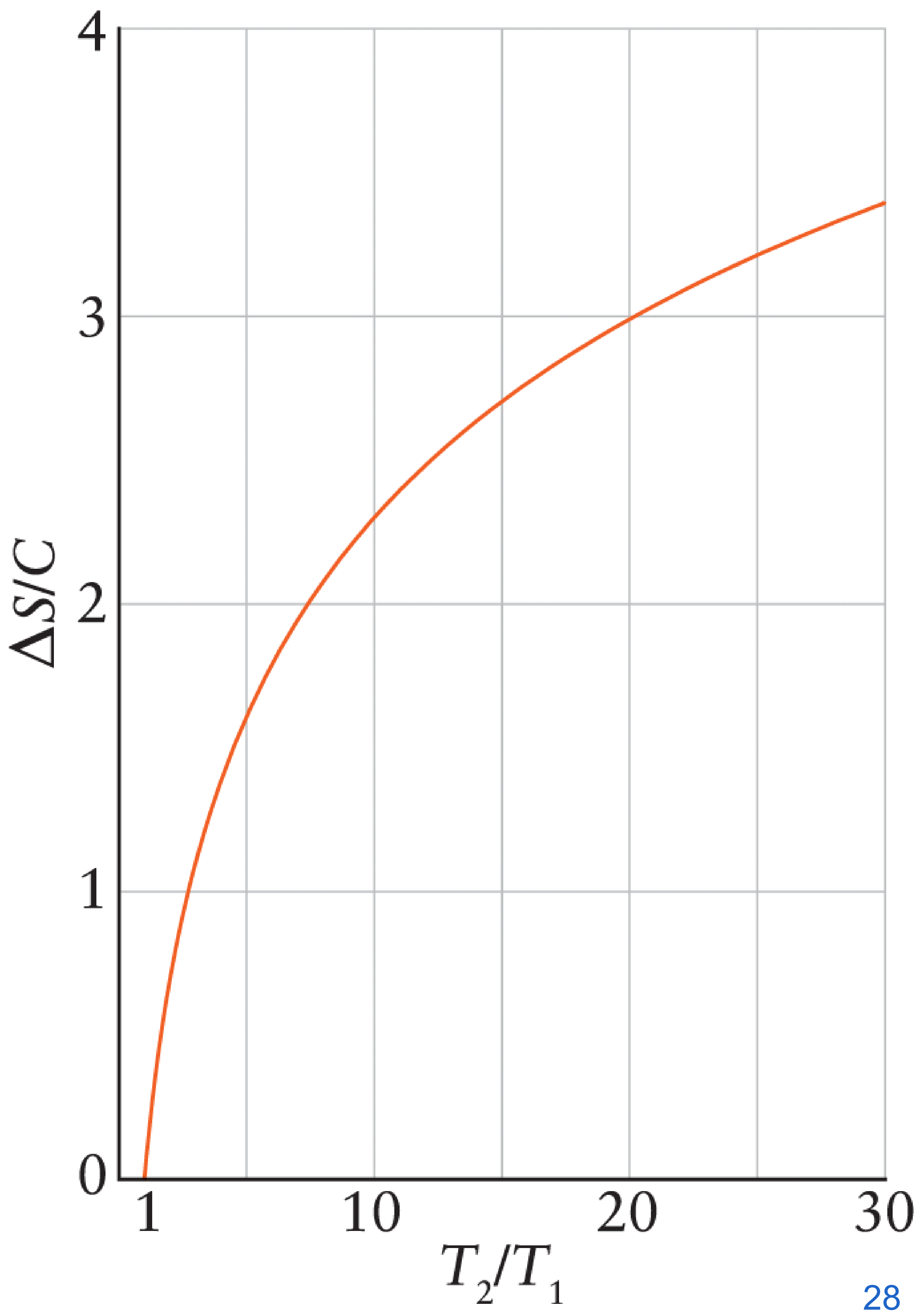
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{V,rev}}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{V,m}(T)}{T}dT$$

$$\Delta S = nC_{\mathrm{V,m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

ii. opwarmen/afkoelen van een verbinding

$$\Delta S = nC_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

- als $\frac{T_2}{T_1} > 1$, is $\Delta S > 0$
- voor kleinere $\frac{T_2}{T_1}$, is er een kleiner effect op ΔS
- hoe groter C_m, hoe groter ΔS



voorbeeld 4F.3

Een staal stikstofgas met een volume van 20.0 L bij 5.00 kPa wordt verhit van 20 °C tot 400 °C bij constant volume. Wat is de verandering in de entropie van de stikstof? De molaire warmtecapaciteit van stikstof bij constant volume, $C_{V,m}$, is 20.81 J·K^{-1}·mol^{-1}.

<u>oplossing:</u>

$$\Delta S = nC_{\mathrm{V,m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{PV}{RT}\right) C_{\mathrm{V,m}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = \left(\frac{5000\ \mathrm{Pa} \cdot 20\ (10^{-3}\ \mathrm{m}^3)}{8.3145 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{mol}} \cdot 293\mathrm{K}}\right) \cdot 20.81 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K} \cdot \mathrm{mol}} \cdot \ln\left(\frac{673\ \mathrm{K}}{293\ \mathrm{K}}\right) = +0.710 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

voorbeeld 4F.4: wat realistischer

In een experiment werd 1.00 mol $O_{2(g)}$ plotseling (en onomkeerbaar) samengeperst van 5.00 L naar 1.00 L door een zuiger, en hierbij steeg de temperatuur van 20.0 °C naar 25.2 °C. Wat is de verandering in entropie van het gas?

Voor O_2, $C_{V,m} = 20.79\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$.

?

→Irreversibele compressie (volumeverkleining)

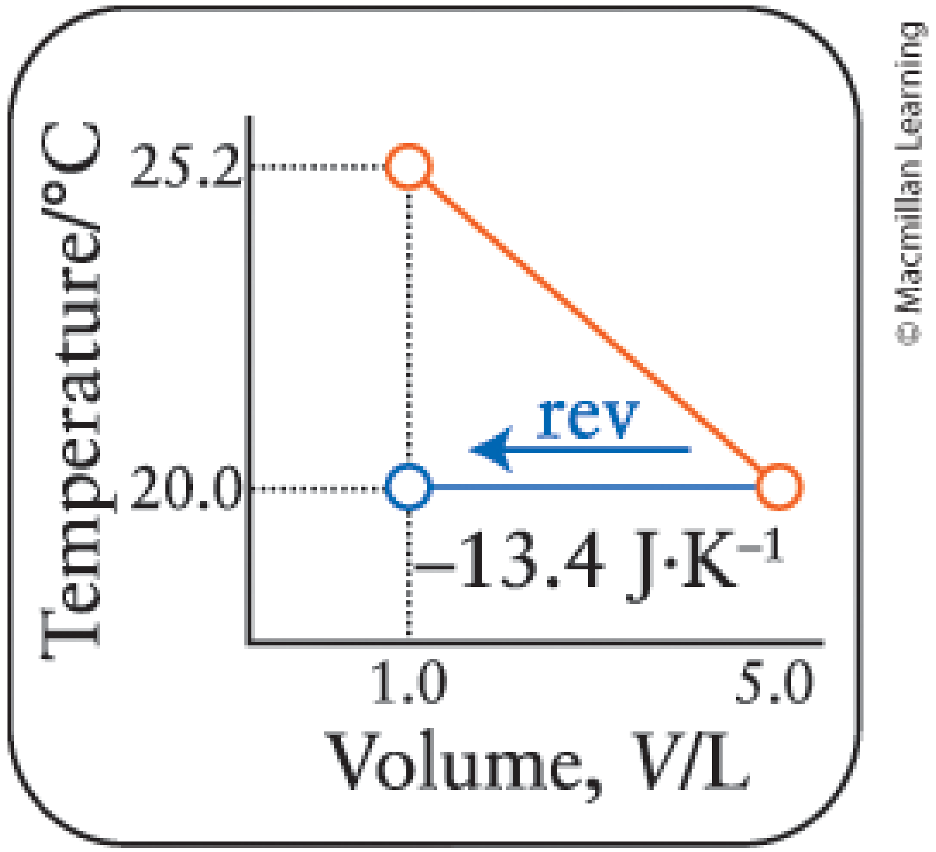
→ temperatuurstijging

- Irreversibel proces: mogen we dezelfde formules gebruiken?
- *Simultane* volume- en temperatuurverandering: hoe kunnen we dit berekenen?

voorbeeld 4F.4: oplossing

Entropie is een **toestandsfunctie**: het pad met simultaan opwarmen en comprimeren kan vervangen worden door een pad waar eerst reversibel isotherm gecomprimeerd en vervolgens isochoor verwarmd wordt. Reversibel of irreversibel maakt niet uit: de *S* van het systeem is een toestandsfunctie

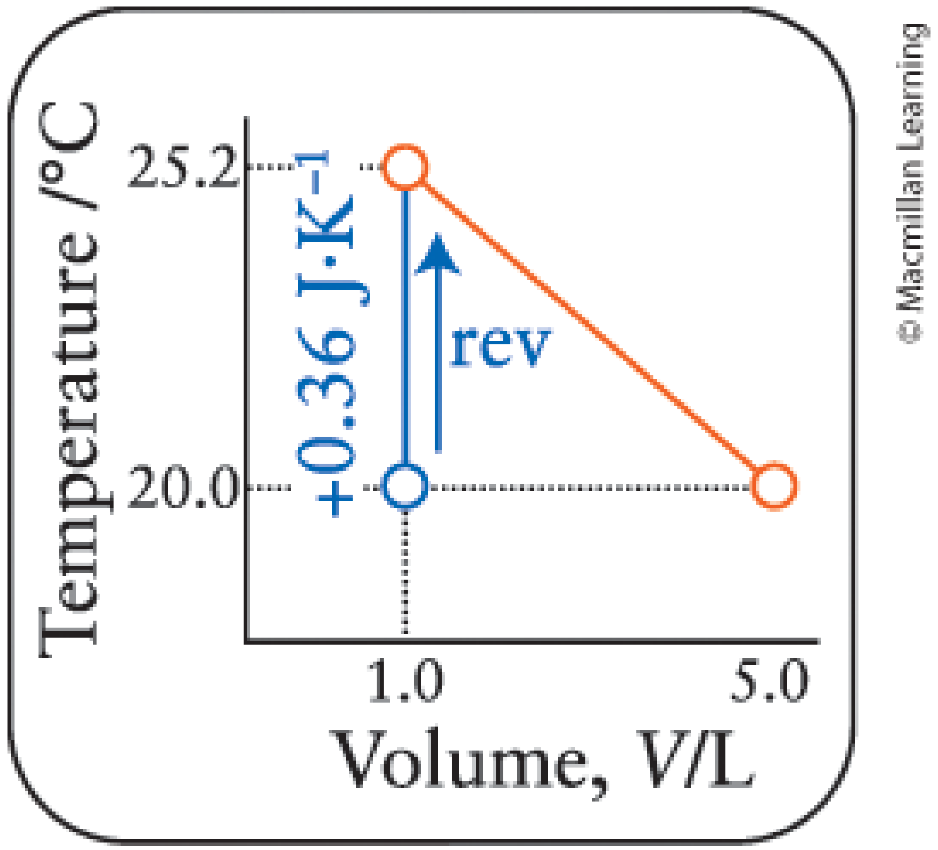
Stap 1



Stap 1: compressie

$$\Delta S_1 = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1\ \text{mol} \cdot 8.314\,\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot \ln\left(\frac{1\text{L}}{5\text{L}}\right) = -13.4\,\frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Stap 2



Stap 2: opwarmen

$$\Delta S_2 = nC_{\text{V,m}}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1\ \text{mol} \cdot 20.79\,\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot \ln\left(\frac{298.40\ \text{K}}{293.15\ \text{K}}\right) = +0.36\,\frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Stap 3:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_{tot} = -13.4\,\frac{\text{J}}{\text{K}} + 0.36\,\frac{\text{J}}{\text{K}} = -13\,\frac{\text{J}}{\text{K}}$$

iii. faseovergang van een verbinding

- faseovergangen van zuivere stoffen vinden plaats bij constante temperatuur: $T_{\text{fase-overgang}}$
- om ΔS te bepalen, moet men rekening houden met:
  - de **temperatuur blijft constant** terwijl warmte wordt toegevoegd;
  - De **fase-overgang is reversibel**: m.a.w., ze gebeurt bij de temperatuur waarbij evenwicht tussen beide fasen is

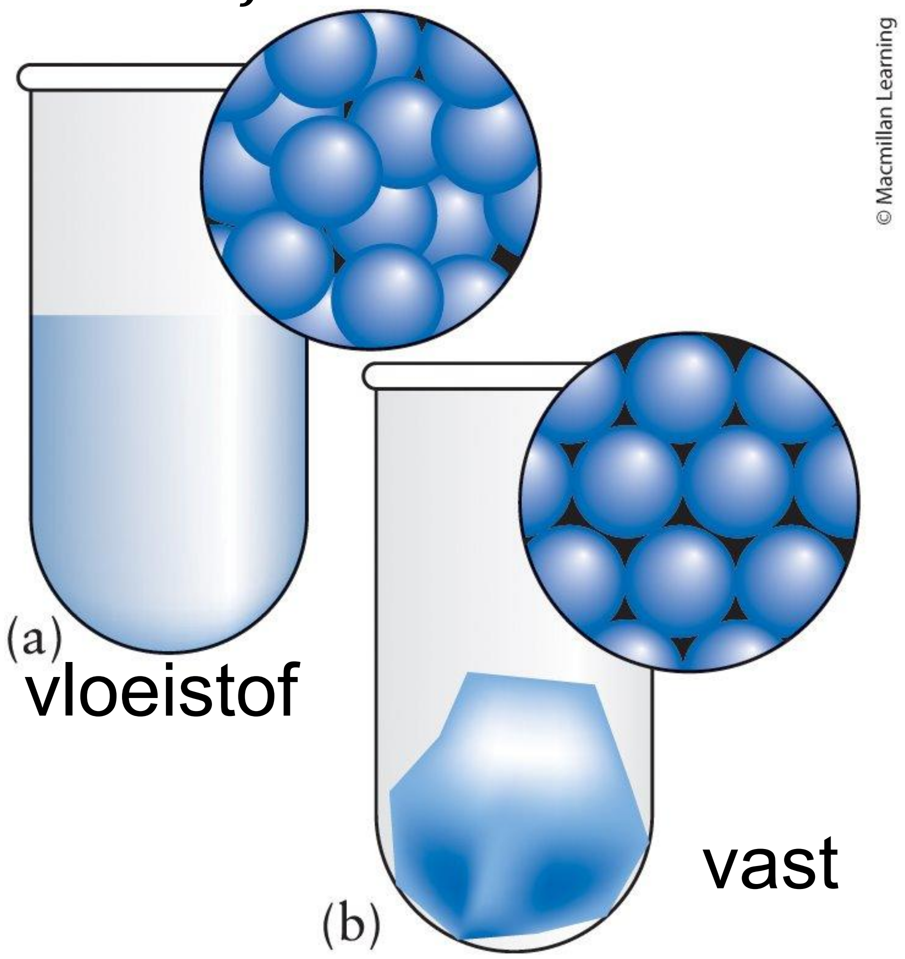
    bvb. ijs smelt bij 0 °C en 1 atm, en niet bij 5 °C want dan smelt het irreversibel
  - de **warmteoverdracht is reversibel**;
  - alles bij constante druk, wat betekent dat de geleverde warmte gelijk is aan de verandering in enthalpie van de verbinding:

$$\Delta S_{\text{fase−overgang}} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fase−overgang}}}{T_{\text{fase−overgang}}}$$

(standaard)smeltentropie, ΔS°_{fus}

- De enthalpieverandering die gepaard met het smelten van een vaste stof is de smeltenthalpie ΔH_{fus}, en bijgevolg kan de verdampingsentropie ΔS_{fus} van een verbinding bepaald worden uit:

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$



- Aangezien smelten endotherm is: $\Delta S_{fus} > 0$

- Indien de entropieverandering bepaald wordt wanneer de vloeistof en de vaste stof in hun standaardtoestand aanwezig zijn, d.i. beide zuiver en beide bij een druk van 1 bar, spreekt men van de **standaardsmeltentropie** $\Delta S^{\circ}_{fus} = \frac{\Delta H^{\circ}_{fus}}{T_f}$

(standaard)verdampingsentropie, ΔS°_{vap}

- De enthalpieverandering die gepaard met het verdampen van een vloeistof is de verdampingsenthalpie, ΔH_{vap}, en bijgevolg kan de verdampingsentropie ΔS_{vap} van een verbinding bepaald worden uit:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

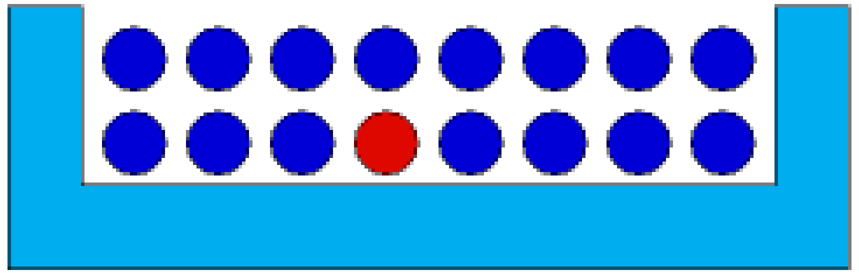
- Aangezien verdampen endotherm is: $\Delta S_{vap} > 0$

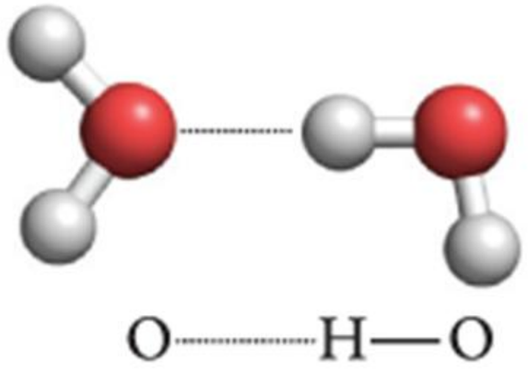
- Indien de entropieverandering bepaald wordt wanneer de damp en de vloeistof in hun standaardtoestand aanwezig zijn, d.i. beide zuiver en beide bij een druk van 1 bar, spreekt men van de **standaardverdampingsentropie** $\Delta S^{\circ}_{vap} = \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{T_b}$. De bijhorende kooktemperatuur is het standaardkookpunt, d.i. het kookpunt bij een druk van 1 bar.

regel van Trouton: $\Delta S^{\circ}_{vap} \approx 85$ J mol^{-1} K^{-1}

De ΔS°_{vap} -waarden van veel vloeibare verbindingen bij hun kookpunten liggen dicht bij 85 J·K^{-1}·mol^{-1}. Dit komt doordat ongeveer dezelfde toename in positiewanorde optreedt wanneer een vloeistof wordt omgezet in damp.

vloeistof	Kookpunt [K]	ΔS°_{vap} [J·K^{-1}·mol^{-1}]
helium	4.22	20
argon	87.3	74
benzeen	353.2	87.2
cyclohexaan	353.8	85.1
tetrachloormethaan	349.9	85.8
waterstofsulfide	212.7	87.9
ethanol	351.5	124
water	373.2	109



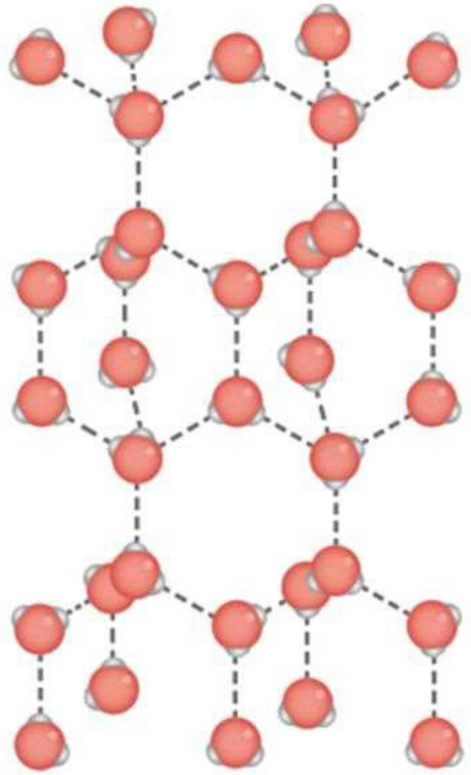


Aanwezigheid H-brugbindingen tussen moleculen in vloeistoffase

H-brug in water

voorbeeld: ΔS° faseveranderingen bij H_2O

vaste stof: ijs

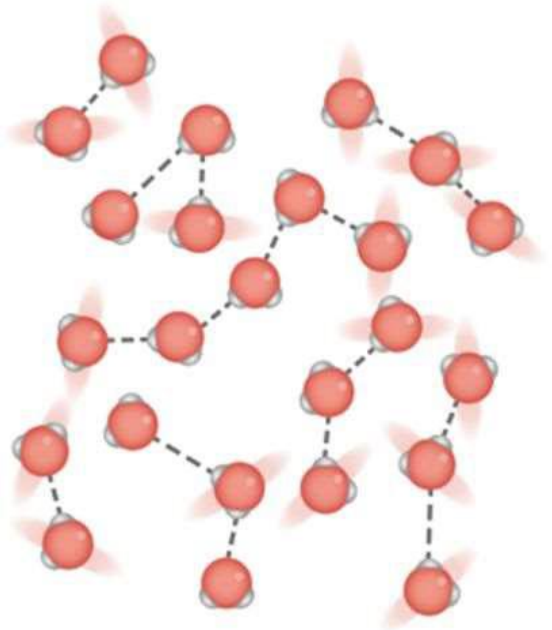


T_f = 0°C

ΔS°_{smelt} = +22 J/mol/K →

← ΔS°_{vries} = - 22 J/mol/K

vloeistof: water



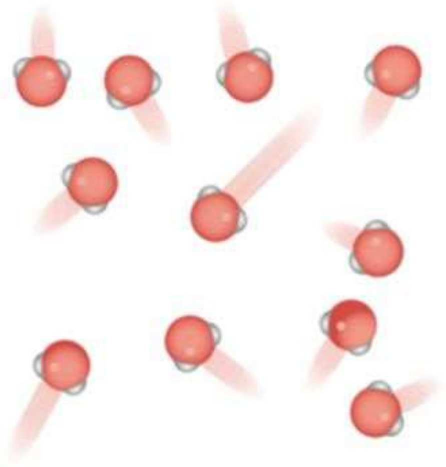
Vloeistof: gedeeltelijke ordening
in aanwezigheid van H-bruggen

T_b = 100°C

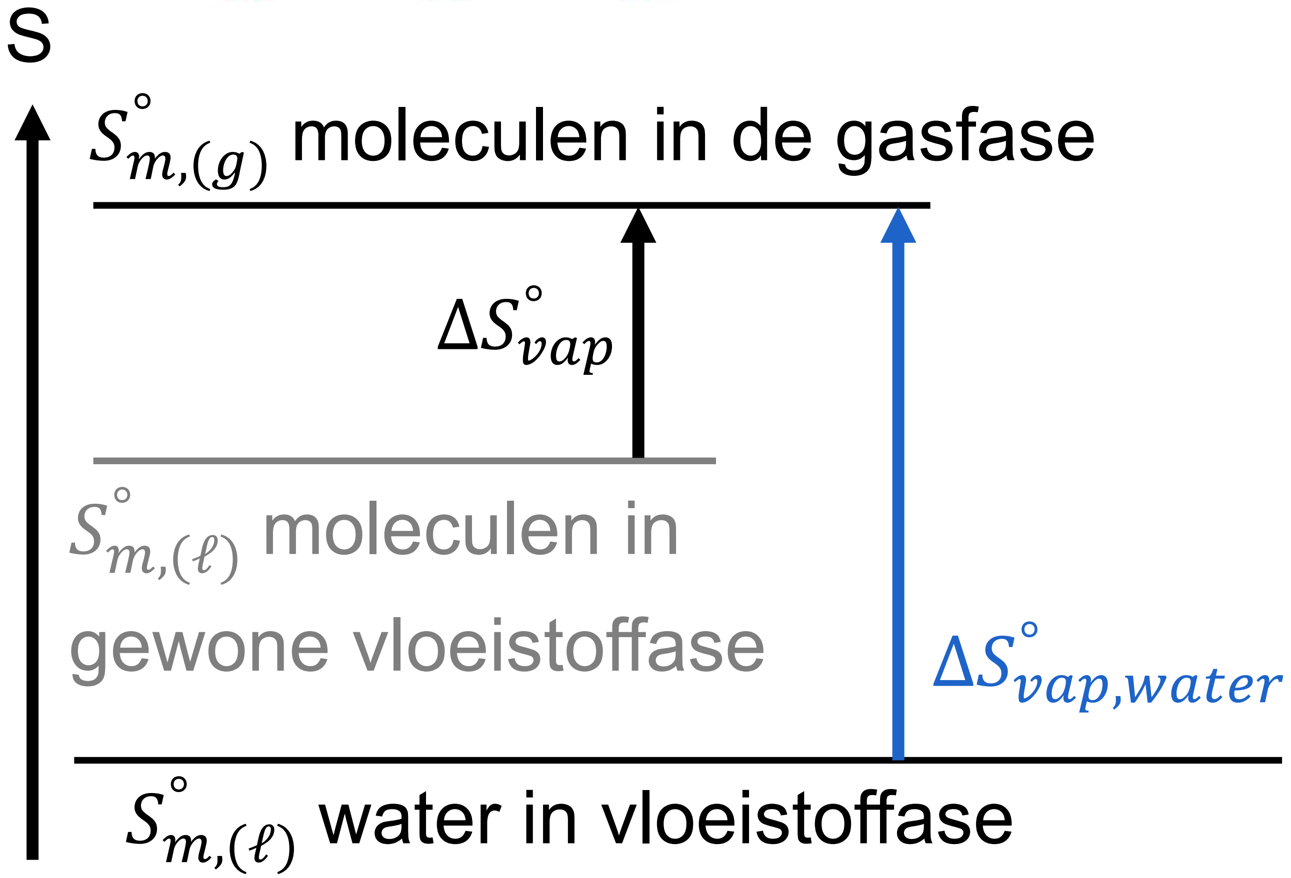
ΔS°_{vap} = +109 J/mol/K →

← ΔS°_{cond} = -109 J/mol/K

gas: stoom



ideaal gas:
geen interacties
tussen gasmoleculen,
dus ook geen extra
ordening voor H_2O,g



in vloeibaar water: H-brugbindingen

⇒ geeft mate van ordening in de vloeistof

⇒ $S^{\circ}_{m,(\ell)}$ lager dan verwacht op basis van regel van Trouton

terwijl $S^{\circ}_{m,(g)}$ gelijkaardig is aan die van andere gassen

⇒ ΔS°_{vap} hoger dan verwacht op basis van regel van Trouton

Topic 4G
moleculaire interpretatie van entropie

Statistische entropie volgens **Boltzmann**

bilwissedition Ltd. & Co. KG/Alamy.

Statistische entropie:

$$S = k_B \ln(W)$$

waarbij $k = k_B$ = Boltzmann constante

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}}{6.022\;10^{23}\;\mathrm{mol}^{-1}} = 1.381 \cdot 10^{-23}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$

W = aantal microtoestanden

= aantal verschillende mogelijkheden om atomen of moleculen in het staal van de verbinding te rangschikken waarbij de totale energie dezelfde blijft

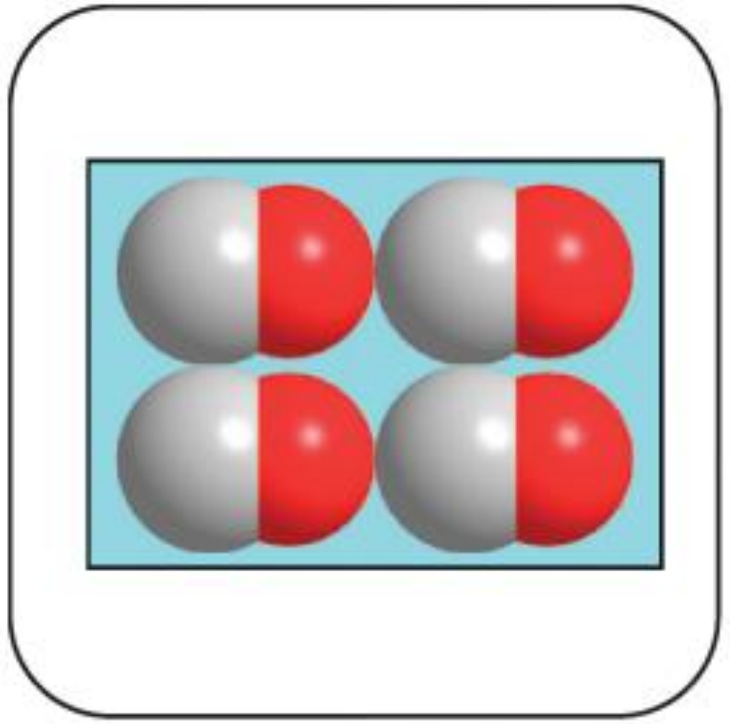
Met andere woorden moeten, opdat deze formule geldig is, alle toestanden dezelfde kans hebben voor te komen; als sommige toestanden een lagere energie hebben zou hun kans om voor te komen groter zijn.

(geen leerstof: veralgemeende formule geeft de **entropie volgens Gibbs,** met P_i : de kans dat het systeem in toestand i is (vakgebied van de "statistische thermodynamica“): $S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i)$)

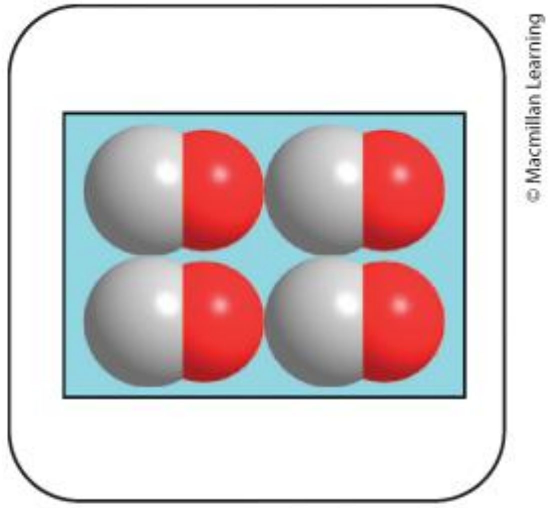
voorbeeld 4G.1

Bereken de entropie van een kleine vaste stof die bestaat uit vier diatomische moleculen van een verbinding zoals koolmonoxide, CO, bij 0 K wanneer

a) de vier moleculen een perfect geordend kristal hebben gevormd waarin alle moleculen in dezelfde richting zijn uitgelijnd
b) de vier moleculen in willekeurige oriëntaties liggen



voorbeeld 4G.1: oplossing

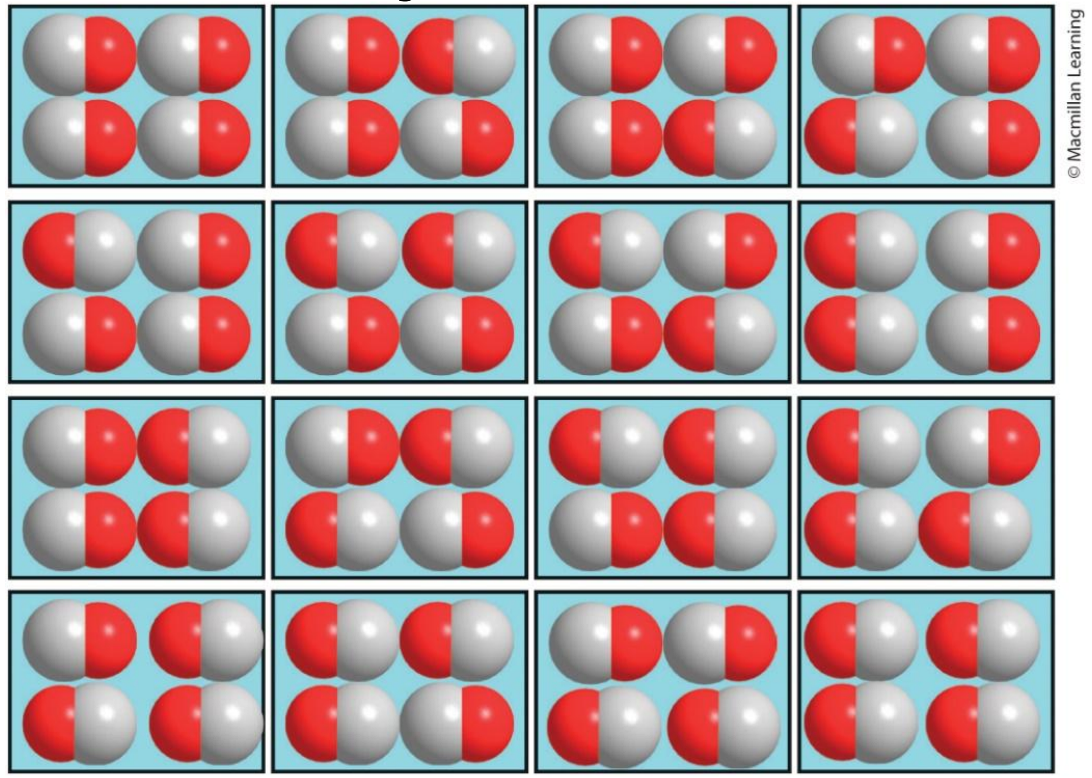


a) Er is geen wanorde, de moleculen vormen een perfect kristal :

$$W = 1$$

$$\Rightarrow S = k\ln(1) = 0$$

b) Elke molecule heeft 2 mogelijke oriëntaties. Voor de 4 moleculen zijn er 16 mogelijk combinaties:



$$W = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$$

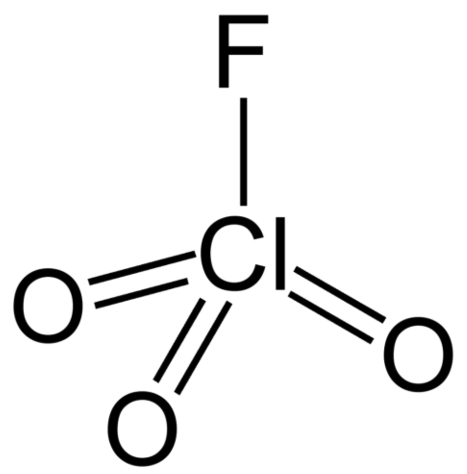
$$\Rightarrow S = k_B\ln(16) = 3.828\ 10^{-23}\ \frac{J}{K}$$

Stel dat er nu geen 4 maar N_A atomen zijn:

$$S = k_B\ln(2^{N_A}) = N_A k_B \ln 2 = (6.02\ 10^{23})\left(1.381 \cdot 10^{-23}\ \frac{J}{K}\right)\ln 2 = \ 5.76\ \frac{J}{K}$$

voorbeeld 4G.2

De entropie van 1 mol vast $ClFO_{3(s)}$ bij T = 0 K bedraagt 10.1 J/K. Verklaar.

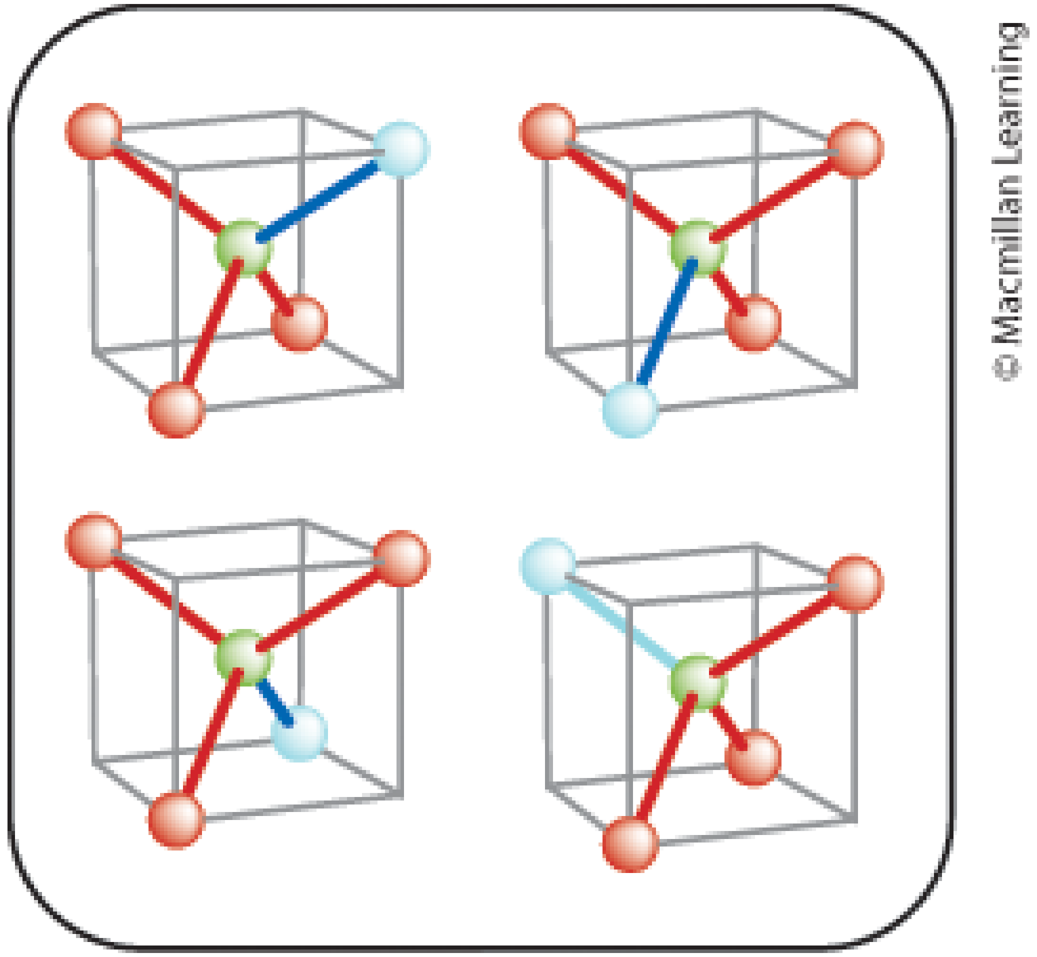


Perfluorylchloride (chloortrioxyfuoride)

<u>Oplossing:</u> $ClFO_3$ heeft een tetragonale geometrie (VSEPR-theorie)

Het totaal aantal mogelijke manieren W
om de $ClFO_3$ moleculen te schikken in een kristal
bestaande uit N_A moleculen bedraagt 4^{N_A} : $W = 4^{N_A}$

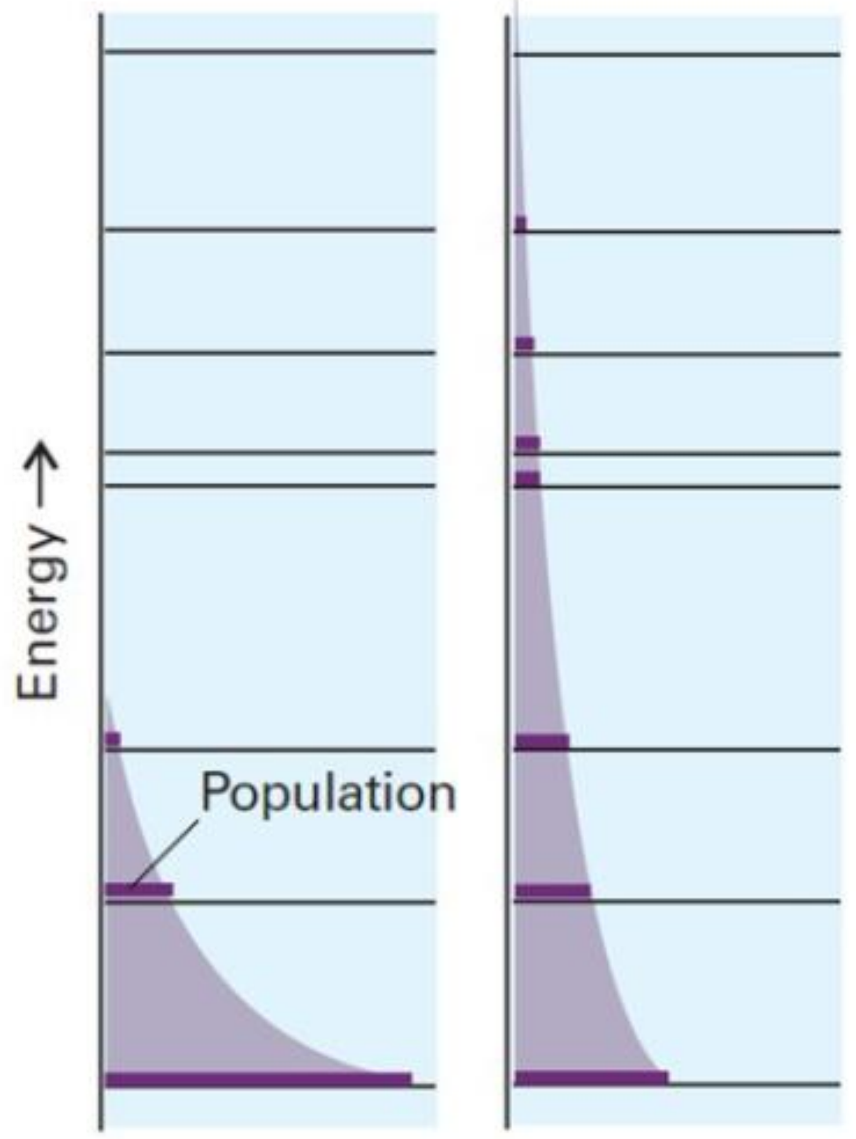
$$\Rightarrow S = k_B \ln(4^{N_A}) = k_B \cdot N_A \cdot \ln(4) = 11.5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



Omdat deze waarde dicht bij de experimentele waarde ligt, suggereert dit dat de moleculen bij T = 0 vrijwel willekeurig in een van de vier mogelijke oriëntaties liggen.

Statistische en thermodynamische entropie zijn helemaal gelijkwaardig: kwantitatief

Verdeling van systemen over energieniveau's volgens Boltzmann



Lage T Hoge T

De kans dat een systeem in niveau *i* zit, is: $P_i = \dfrac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}$

Beschouwen we dan de meer exacte statistische entropie volgens Gibbs voor systemen met een kans P_i om voor te komen (die niet voor alle toestanden even groot is):

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

dan kan door substitutie van de Boltzmannverdeling in deze vergelijking wiskundig afgeleid worden dat

$$\mathrm{d}S = \frac{dq_{rev}}{T}$$

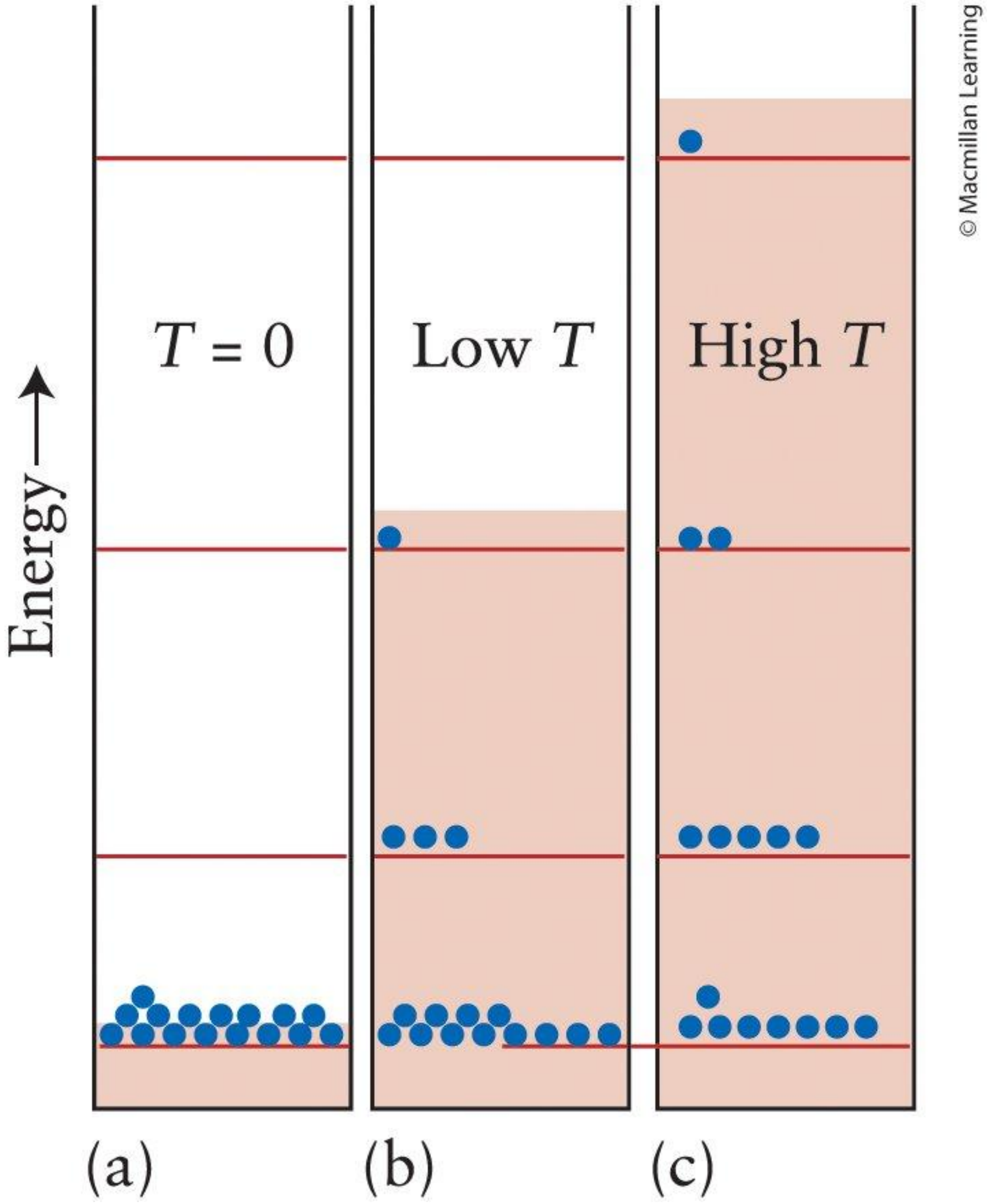
Onthoud: entropie is een rigoureus wiskundig gefundeerd concept

(de eigenlijke afleiding gebruikt concepten uit statistische fysica die voorbijgaan aan deze inleidende cursus)

Statistische en thermodynamische entropie zijn helemaal gelijkwaardig: kwalitatief met $S = k_B \ln(W)$

- Iedere molecule kan een **microtoestand** aannemen:
  - de precieze ordening van de molecule in een kristal
  - Het precieze energieniveau waarin de molecule zit
- Beschouw een '**ensemble**' van een groot aantal moleculen, bvb. N_A moleculen, waarin elke molecule zijn eigen microtoestand kan aannemen (voor het gehele ensemble liggen typisch aantal moleculen, temperatuur en volume of energie vast)
- Nu is de **entropie** van dit ensemble afhankelijk van **het aantal microtoestanden waaruit iedere molecule kan 'kiezen'**
  - Klein aantal microtoestanden: W klein $\Rightarrow$ S klein
  - Groot aantal microtoestanden: W groot $\Rightarrow$ S groot

S stijgt als T stijgt: interpretatie in termen van statistische entropie



0 K	T klein	T groot
W=1	W klein	W groot
S=0	S klein	S groot

$$S = k_B \ln(W)$$

De entropie stijgt met de temperatuur omdat er **meer energienieveau's toegankelijk** worden (de ligging van de energieniveau's zelf wijzigt niet)

Dit schema verklaart ook waarom **warmtetoevoer bij lagere T een veel groter effect heeft op *S* dan warmtetoevoer bij een hogere temperatuur**:

$\mathrm{d}S = \frac{dq_{rev}}{T}$ → lage T geeft grotere stijging in S voor zelfde q

- Bij heel lage T: Stel W=1 → W=2 bij warmtetoevoer: 'grote' $\Delta S = k_B \ln(2) - k_B \ln(1) = k_B \ln(2/1)$
- Bij hogere T: Stel W=3 → W=4 bij warmtetoevoer: 'kleine' $\Delta S = k_B \ln(4) - k_B \ln(3) = k_B \ln(4/3) < \mathrm{k_B} \ln(2)$ *het effect van een extra bezet niveau is Kleiner bij hoge T dan lage T*

Ook translatie is gequantiseerd

Beschouw een deeltje dat beweegt in één dimensie tussen 2 wanden: ‘particle in a box’ probleem

Staande golven geven discrete energieniveau’s

Hoe groter de ‘box’ (hoe groter L), hoe dichter de energieniveau’s bij elkaar komen te liggen

Golffuncties bij oplossen Schrödingervergelijking:

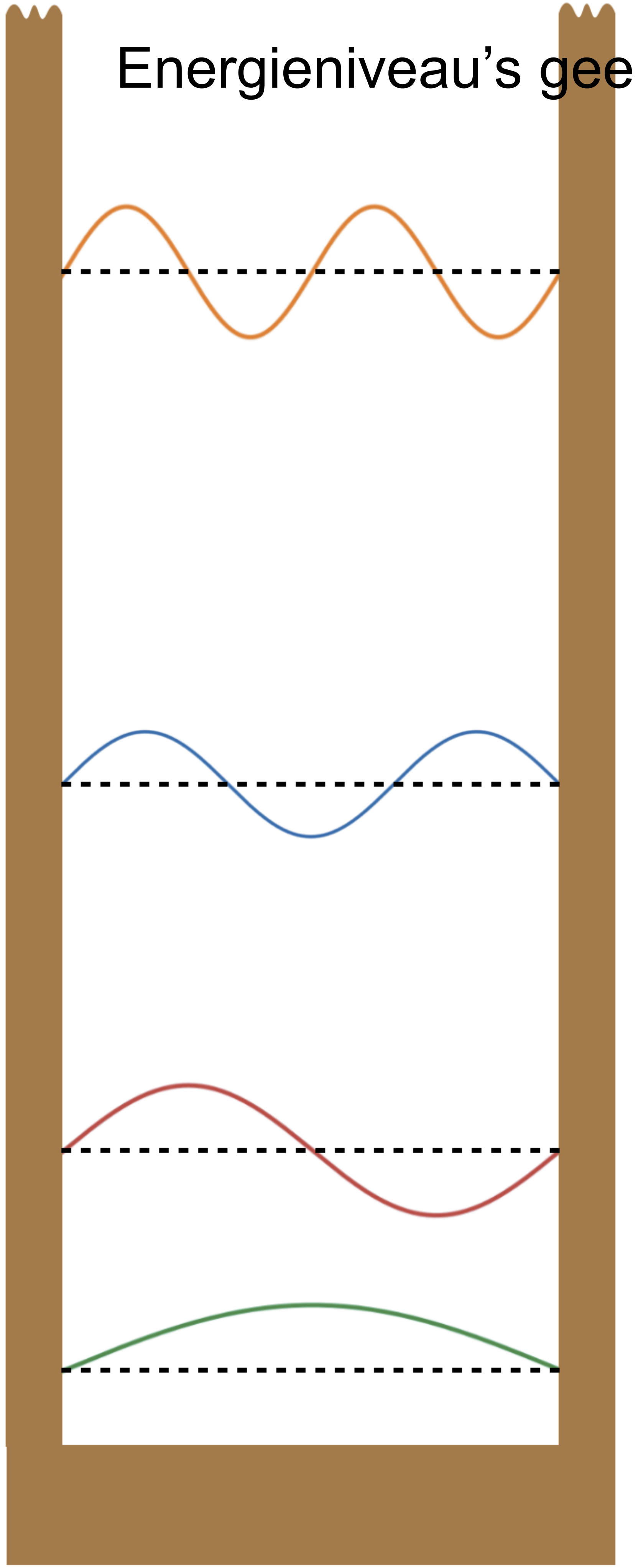
Energieniveau’s geen leerstof

$$\psi_4(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{4\pi x}{L}\right) \qquad E_4 = 16E_1$$

$$\psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \qquad E_3 = 9E_1$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \qquad E_2 = 4E_1$$

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \qquad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

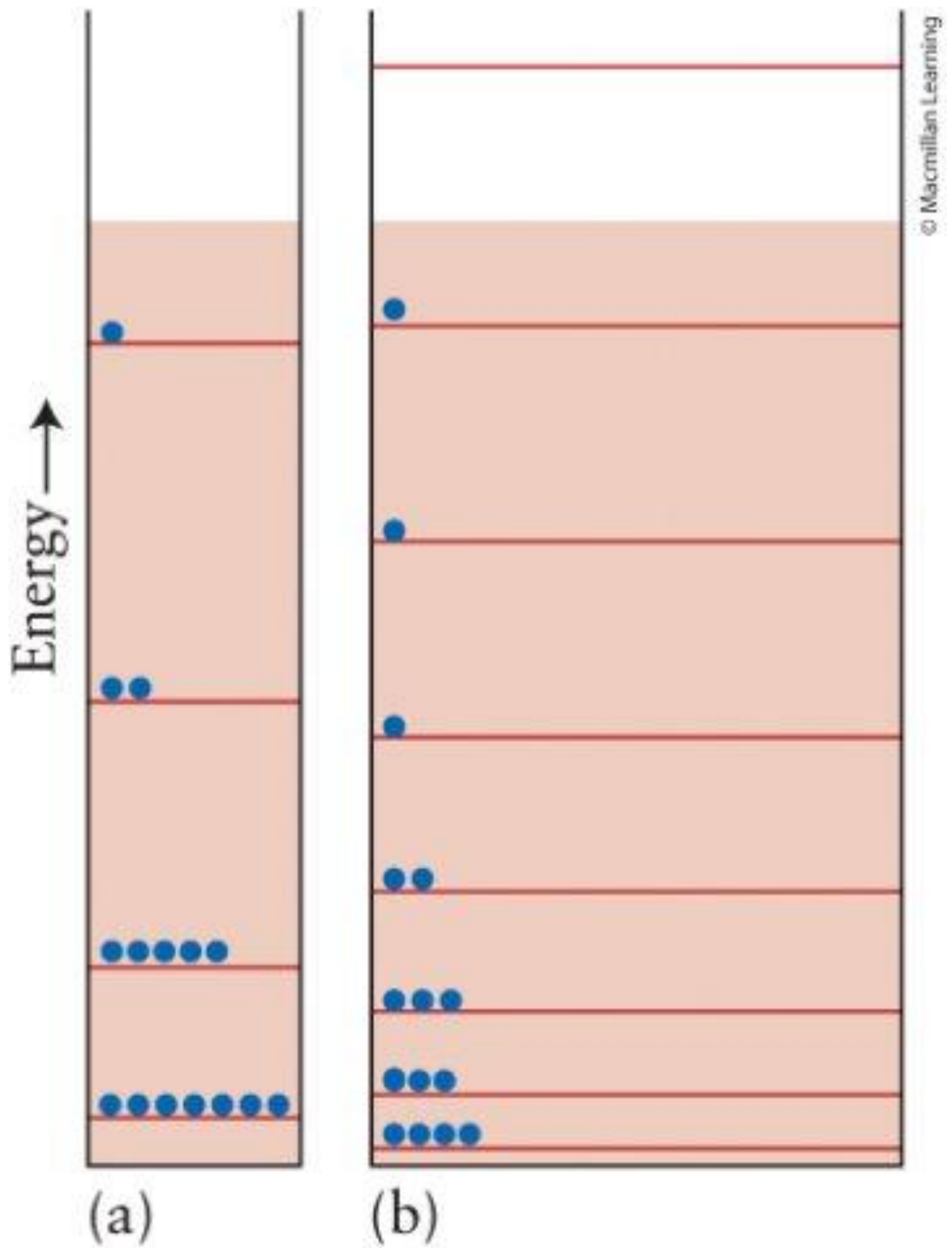


S stijgt als V stijgt: interpretatie in termen van statistische entropie

De entropie stijgt met het volume omdat de energienieveau's dichter bij elkaar komen liggen en er dus meer mogelijke toestanden bezet kunnen worden bij een gegeven temperatuur

Klein volume

Groot volume



In een klein volume liggen de energieniveau's verder uit elkaar, en kunnen dus minder niveau's gevuld worden
→ Lagere entropie

In een groot volume liggen de energieniveau's dichter bij elkaar, en kunnen meer niveau's gevuld worden
→ Hogere entropie

Nog kwalitatiever: In een groot volume zijn 'meer bewegingsvrijheidsgraden'
→ Hogere entropie