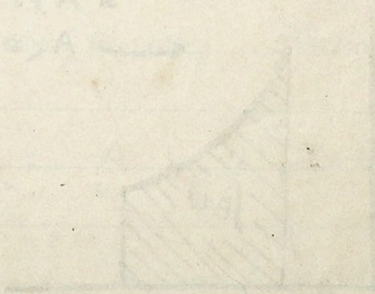


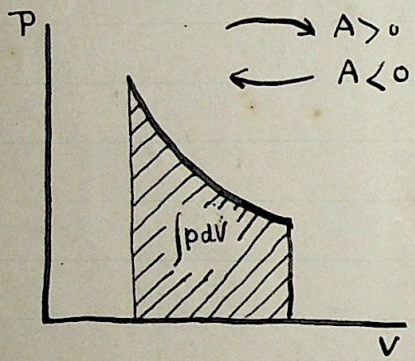
C. Dorsman.

Thermodynamika

Prof. M. de Haas



Thermodynamica



Eerste Hoofdwet

Mechanisch Warmte equivalent : $1 \text{ cal} = 4,186 \cdot 10^7 \text{ erg}$.

Inwendige energië: energie van een gespannen veer of gas

Eerste Hoofdwet $Q = U_2 - U_1 + A$ (1)

Q = toegevoerde warmte.
 $U_2 - U_1$ = verandering inwendige energie
 A = inwendig verrichte arbeid.

Omkeerbare toestandsverandering: steeds evenwicht

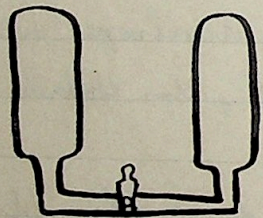
Omkeerbare uitbreiding : $A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dV$ (2)

Niet omkeerbare uitbreiding : $A = \int_{v_1}^{v_2} p_{\text{u}} \, dV$

dA en dQ hangen van de doorloopen weg af, dus geen totale differentiaal. dU niet, dus totale differentiaal.

U is $f(p, V, T)$. Door toestandsvergel. $U = F(V, T)$
 Dit is in $^{\circ}H$. $dQ = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V dT + \left[\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + p\right] dV$
 Dit geldt dus voor homog. enk. of omkeerbaar-onafh. VT

By een onkeerbaar adiabatische ~~ver~~standsver~~and~~er~~ing~~ing blijft de entropie constant.



We stellen nu $l = \left(\frac{du}{dv}\right)_T + p \dots \dots (5)$
 Als $T = \text{constant}$ is, hooft warmte om volume met eenheid te vermeerderen de laatste warmte.

Als $V = \text{constant}$ is: $c_v = \left(\frac{du}{dT}\right)_V$ de soortelijke warmte.

Nu dus $dQ = c_v dT + l dV \dots \dots (6)$

Eenzoo $c_p = c_v + l \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$

$dQ = c_p dT + l_1 dp \dots \dots (7)$

$l_1 = l \left(\frac{dv}{dp}\right)_T$

Verder: $dQ = c_v \left(\frac{dT}{dp}\right)_V dp + c_p \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dV \dots (8)$

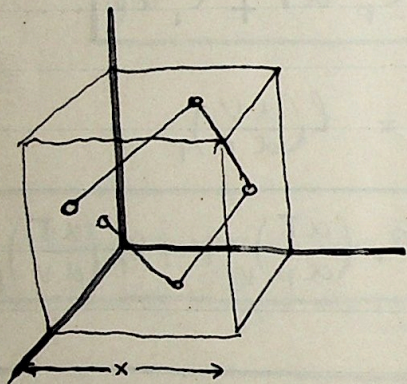
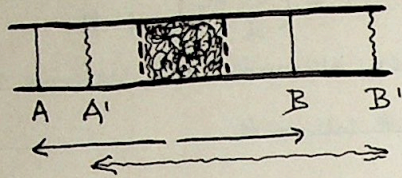
Wet van Boyle en Gay-Lussac: $pV = RT$

Wet van Joule: expansie in lege ruimte.

$A = 0$ Joule ~~wand~~ $dQ = 0$, dan is dus ook

$-dU = \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{du}{dv}\right)_T dV = 0$

$dT = 0$ dus $\left(\frac{du}{dv}\right)_T = 0$



Joule en Rehm: Zij vonden geen warmte Arc.

$$0 = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Byzmoeren of knypen: $U + pV = x \dots$ chy.

constant

Er is echter wel een temperatuur verschil.

Een maat hiervoor is $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{p,x} \dots$ J.K effect

Voor een ideaal gas vindt men.

$$l = p \quad l_1 = -v \quad c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \quad \boxed{c_p - c_v = R} \dots (40)$$

Kinetische gas theorie

Inwendige energie van het gas: Potentieel en Kinetisch.

$u_1 =$ voortgaande energie

$u_2 =$ rotatie

$u_3 =$ vibratie

$u_4 =$ potentieel energie.

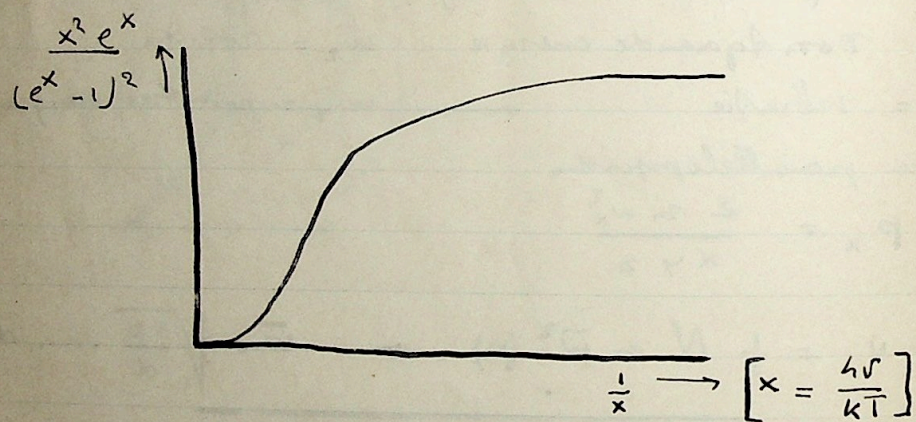
In een parallelpipiedum

$$p_x = \frac{\sum m w_x^2}{x y z}$$

$$p v = \frac{1}{3} N \cdot m \bar{w}^2 \dots (12) \longrightarrow \bar{w} = \sqrt{\frac{3p}{d}} \dots \dots d = \text{dichtheid}$$

$$N m u_1 = \frac{1}{2} m \sum w^2 = \frac{1}{2} N m \bar{w}^2 = \frac{2}{2} p v \dots (13)$$

En volgens Boyle h.l. $p v = RT \longrightarrow u_1 = \frac{3}{2} RT \dots (14)$



Als we aannemen dat alleen u_1 met T verandert is:

$$C_v = \left(\frac{du_1}{dT} \right)_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 1,907 = 2,90$$

Nu is ook $C_p \stackrel{(\circ)}{=} C_v + R = \frac{5}{2} R = 4,97$

$$\chi = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Dit geldt voor 1-atomige gasen.

Als we 2-atomige gasen hebben hebben we er 2 vrijheids graden bij. Volgens de wet der aequivalentie hoort hierin ook bij $5 \frac{3}{2} RT = \frac{5}{2} RT$

$$C_v = \frac{5}{2} R = 4,963$$

Bij 3-atomige $C_v = \frac{7}{2} R = 5,955$

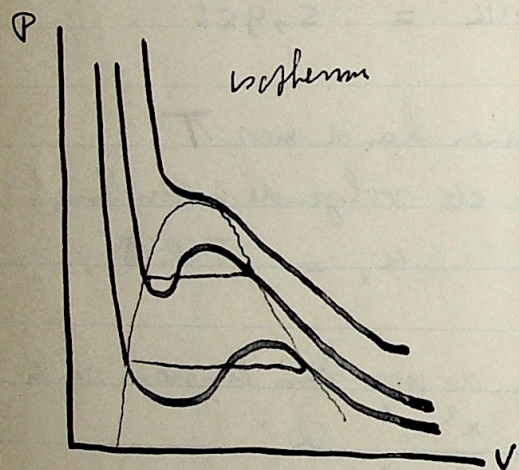
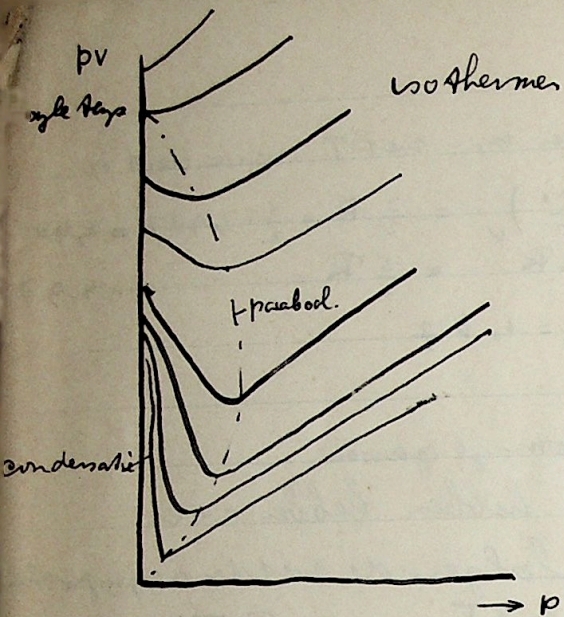
C_v verandert langzamer hand met T

hierin vond Planck de volgende uitdrukking.

$$\varphi = \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \text{als} \quad u_3 = \varphi T R$$

We kunnen verder nog de wet van Einstein vinden

$$\frac{\partial u_3}{\partial T} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} R.$$



Wet van Van Der Waals

De wet van Boyle (Gay L.) vertoont sterke afwijkingen

Het Boyle Punt : $\left(\frac{\partial p v}{\partial p}\right)_T = 0$

Wet van Van der Waals : $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$
 $\frac{a}{v^2}$ de druk van Laplace b = moleculaire massa

Men is $T_b = \frac{a}{bR}$ (2)

Het verloop van de Processen van Andrews volgt uit de wet van Van der Waals

Men vindt de kritische grootheden door

$$(v - v_k)^3 = \left(p_k + \frac{a}{v_k^2}\right)(v - b) - RT_k = 0 \text{ te stellen}$$

Immers $v = v_k$ is een 3-voudige wortel.

Men vindt $T_k = \frac{27}{27} \frac{a}{bR}$ (1)

Wet van de overeenkomstige toestanden:

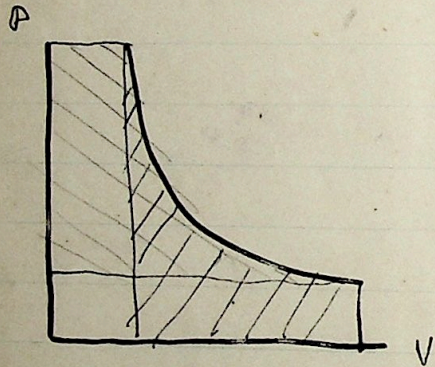
$$\frac{p}{p_k} = \pi \quad \frac{v}{v_n} = \varphi \quad \frac{T}{T_n} = \tau.$$

Als we dit invoeren als 2.g. rednende grootheden in de wet van van der Waals wordt den identiek voor alle gassen.

Wie zien in (2) en (9) dat steeds $\tau_B = 3,375$

Volgen van de wet van de ideale gas:

$$Q = RT \lg \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \dots (29)$$



/// = A

/// = A'

Volgen van de wet van de ideale gas:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \frac{R + c_v}{v} = \text{const} \dots (30a)$$

Omkeerbare, isothermische uitbreiding van ideaal gas.

In p-v diagram een gekleurde hyperbool.

$$dQ = dA$$

$$Q = A = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \lg \frac{p_1}{p_2} \dots (22)$$

Omkeerbare adiabatische of isentropische toestandsverandering van een ideaal gas

van een ideaal gas

$$dQ = 0 = dU + p dV \dots \text{en } dU = C_v dT$$

$$p dV = -C_v dT \dots (23)$$

Verder daan $\frac{C_p}{C_v} = x$ en $R = C_p - C_v$

Wet van Poisson $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^x \dots (24)$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{x-1} \dots (24a)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{x-1}{x}} \dots (24b)$$

$$A = \int p dV = p_1 v_1^x \int \frac{dv}{v^x} = \frac{p_1 v_1^{\frac{x}{x-1}}}{x-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{x-1}\right] \dots (25)$$

$p v^{\frac{x}{x-1}} = \text{const}$ ofwel dan $x = \frac{C_p}{C_v}$ $A = C_v (T_1 - T_2) \dots (25b)$

$$A' = \int v dp = - \int x p dv = x A = C_p (T_1 - T_2) \dots (26b)$$

Polytroop (ideal gas)

$$p v^n = \text{const}$$
$$n = \frac{c_p - c_v}{c_p - c_v}$$

Polytropische Aestandsverandering.

$$(d w z \quad \delta W = \text{const} \dots)$$

$$dQ = c_v dT + p dv \rightarrow c dT = c_v dT + p dv$$
$$\frac{c - c_v}{c_p - c_v} \cdot \frac{dv}{v} = \frac{dp}{p} = n \frac{dv}{v} \quad (\text{Stel } \frac{c - c_p}{c_p - c_v} = n)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n \dots 27 \quad \left| \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} \dots 27a \quad \left| \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \dots 27b$$

Weer is de arbeid

$$A = \int p dv = (c_p - c) (T_1 - T_2) \dots 28b$$

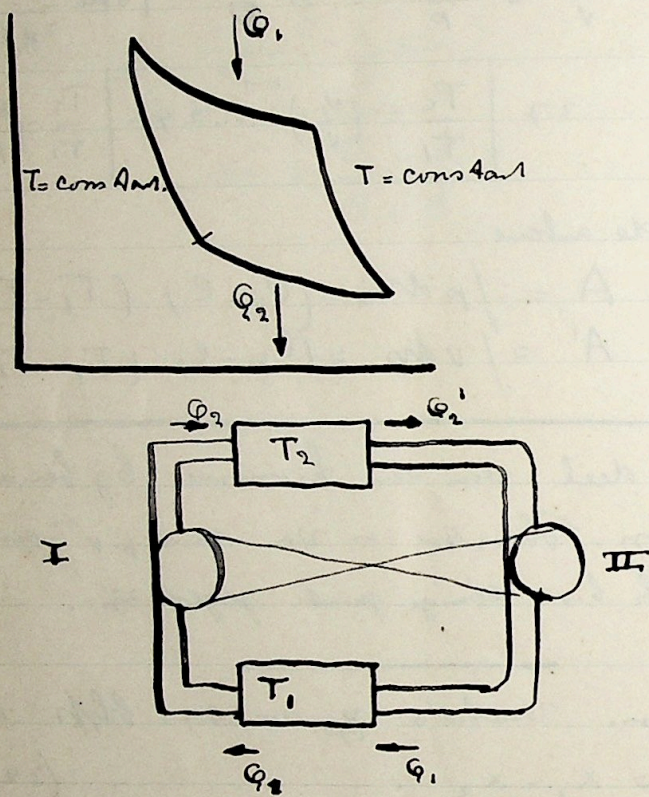
$$A' = \int v dp = (c_p - c) (T_1 - T_2)$$

Vaak is een deel van een kromme bij benadering een polytroop. Hierdoor is van nut $p v^n = \text{const}$.
Ze vinden als b.v. - eenige punten gegeven zijn.

Als bij Chem. reactie's δp constant blijft hebben we $Q_p = x_1 - x_2 \dots \dots \dots (32)$

We nemen de waarde van de x functie []

Hess: Reactiewaarde onafh. gevolgde weg.



Tweede Hoofdwet.

Onbestaanbaarheid van een Perpetuum Mobile van de Tweede Soort:

Er bestaat geen periodiek werkende warmte motor die alle warmte in mechanische arbeid omzet.

Ringloop van Carnot

De grootte van ϵ van Carnot is onafhankelijk van het werkende lichaam.

is stel $\epsilon_I > \epsilon_{II}$ $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1}$

$$Q_1 - Q_2 > Q_1 - Q_2'$$

$$A_I > A_{II}$$

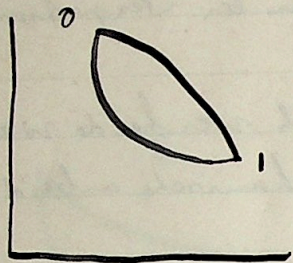
Dus I en II samen leveren een arbeid $A_I - A_{II}$

terwijl $A_I - A_{II} = Q_2' - Q_2$... ergoact niets

verloren, dus Perp. Mob. 2^o soort

Men is dan $\epsilon = f(T_1, T_2)$

$$\epsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \dots \dots \dots (38)$$



Von een kringloop van Carnot : $\sum \frac{Q}{T} = 0 \dots (41)$
 Anders van een omkeerbaar kringloop : $\oint \frac{dQ}{T} = 0 \dots (42)$
 met omkeerbaar : $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

Entropie η $\oint \frac{dQ}{T} = 0$
 $\oint \frac{1}{T} + \oint \frac{Q}{T} = 0$

Dus dit is onafhankelijk van de weg, dus
 $\int_0^1 \frac{dQ}{T} = \eta_1 - \eta_0 \dots (45)$
 (omkeerbaar)

By een omkeerbaar adiab. verand. is $dQ = 0$
 dus $d\eta = 0$. Anders als d

2° Hoofdwet : $\eta_2 > \eta_1 \dots 50$

Volgens 1° H: $d\eta = \frac{dQ}{T} = -\frac{dU + dA}{T}$ (Jotherm)
 dus $-d(U - T\eta) \geq dA$

Als $U - T\eta = \psi \dots$ Gibbs
 $\psi_1 - \psi_2 \geq A \dots (52a)$
 Als $T = \text{constant}$:

Als $v = \text{const}$: $\psi_1 - \psi_2 \geq 0$
 $A = 0$

$\xi \eta \xi$

Isothermisch Isobarisch:

$$-d(U - T\eta) \geq p dV$$

$$d(U - T\eta + pV) \geq 0$$

$$d\xi \geq 0 \dots (54)$$

η kan alleen maar toenemen. Als men den $\delta\eta = 0$ n. er evenwicht.

Karakteristische functies.

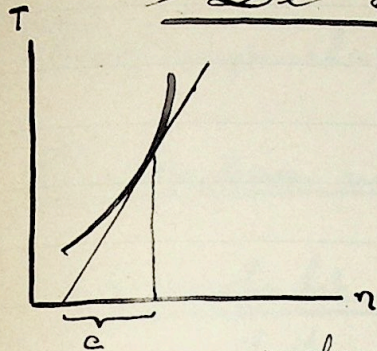
$$\psi = f_1(V, T) \quad u = f_2(\eta, V) \quad \zeta = f_3(p, T)$$

$$x = f_4(\eta, p)$$

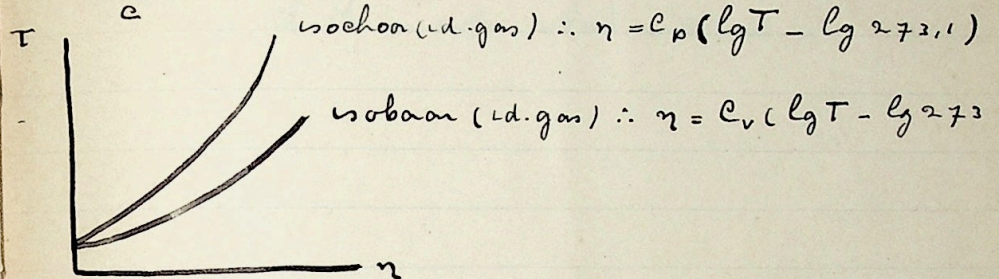
Evenwicht: $(d\eta)_{V,u} = 0$ $(d\psi)_{TV} = 0$ $(d\zeta)_{Tp} = 0$

$(d^2\eta) < 0$ $d^2\psi > 0$ $d^2\zeta > 0$

De Twee Hoofdwetten



$$c = \frac{T}{dT} \frac{d\eta}{dT} = s.w = \text{substantiem}$$



Homog. Enkelv. Stoff; V en T onafh. verand.

$$d\eta = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (59)$$

$d\eta = 404 \text{ ale } d\eta_f, d\eta_m.$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \dots \dots \dots (60) \\ e &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

4 Maxwell's

- $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T \quad \dots (62) \quad \dots d\psi = 41 \text{ dif.}$
- $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_\eta = \left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_V \quad \dots (63) \quad \dots dU = 41 \text{ dif.}$
- $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_T \quad \dots (66) \quad \dots d\chi = 41 \text{ dif.}$
- $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_\eta = \left(\frac{\partial V}{\partial \eta} \right)_P \quad \dots (67) \quad \dots d\chi = 41 \text{ dif.}$

Hoofdeigenschap ψ -functie: (afname ψ = w trarb)_T

Omkeerbaar werkend element: $p = E$ en $V = e$

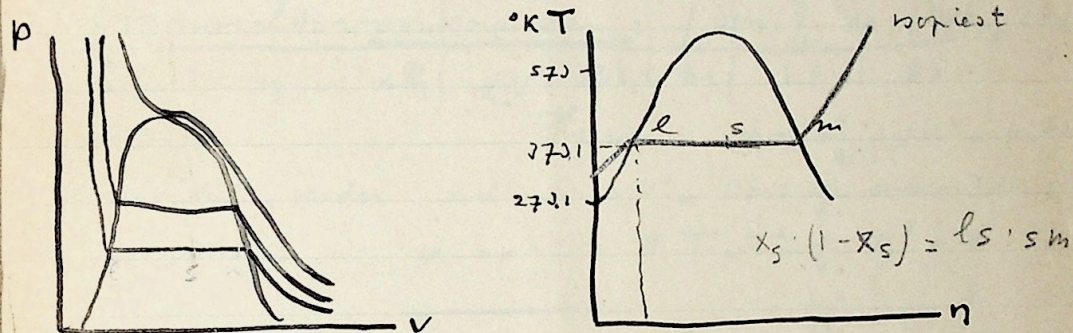
Oppervlakte energie: Als we isothermisch nemen:

$$dU = w_{tr} \cdot \text{Ans} = \nabla \cdot dU.$$

Heterogene Mengsels Enkelvoudige stoff.

In een verzadigd complex: dampfase: een
 x = dampgehalte
 vloeistoffase: twee
 vaste fasan: drie

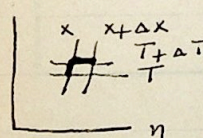
Verd. Warmte: r_1 per massa-eenheid β_2 per mol damp



Entropie in l van water $\eta_T'' = \int \frac{c'' dT}{T}$
 Entropie m-l: $\eta_T' - \eta_T'' = \frac{r}{T}$

S.w. by constante x: $c_x = x c' + (1-x) c'' \dots (125)$

by veranderende x: $T d\eta = dQ = c_x dT + r dx$
 $d\eta = \text{tot dif; dus volgens (125)}$
 $c' = c'' + \frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} \dots (127)$



Smoren van verzadigd complex.

$X_1 = X_2$

$x_1 X_1' + (1-x_1) X_1'' = x_2 X_2' + (1-x_2) X_2''$

en $X_1' - X_1'' = u_1' - u_1'' + p_1 (v_1' - v_1'')$
 $X_2' - X_2'' = u_2' - u_2'' + p_2 (v_2' - v_2'')$
 $\rightarrow x_1 r_1 + X_1'' = x_2 r_2 + X_2'' \dots (128)$

Isachen in t η

$\eta = \int \frac{c_v dT}{T}$

	0	1	2	3	4	5
1						
3	7	7	7	7	7	11
0	7	7	7	7	11	
		7	7	7		
		7	1	11		
		1				
	12	21	16	18	9	2

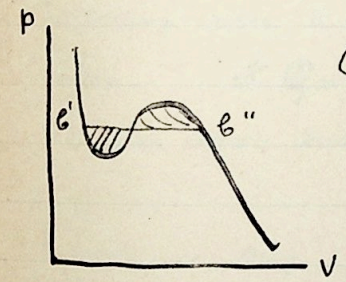
0 :		$\frac{3}{10}$
1 :	5	$\frac{5}{10}$
2 :	4	$\frac{4}{10}$
3 :	3	$\frac{3}{10}$
4 :	2	$\frac{2}{10}$
5 :	1	$\frac{1}{10}$

Dis is $U_1'' + p_1 V_1'' + x_2 z_1 = U_2'' + p_2 V_2'' + x_2 z_2$
 ma is $p_1 V_1'' - p_2 V_2'' \ll$ en verder $U_1'' - U_2'' \stackrel{th}{=} \int c^d dT = c^d (T_1 - T_2)$
 dus $x_2 z_2 = x_1 z_1 + c^d (T_1 - T_2) \dots (128a)$

Evenwichtsvoorwaarden: $[\delta(\eta)]_{V, n} = 0$ $(\delta\psi)_{T, V} = 0$ $(\delta z)_{T, p} = 0$
 b.v. $\eta = x\eta' + (1-x)\eta''$

Therm is: $\delta\eta' = \frac{1}{T}(\delta h' + p \delta V')$
 evenzood $\delta\eta''$, verder $xV' + (1-x)V'' = \text{const}$, evenzood $xh' + (1-x)h'' = \text{const}$
 We vinden $p' = p''$ $T' = T''$ $z' = z''$

Spanningskromme: $z' = f_1(p, T) = z'' = f_2(p, T)$
 Hieruit volgt $p = \varphi(T)$



Regel van Maxwell (V. d. Waals)
 Ga van $b'' \rightarrow b$ $(\int p dV) = (T_2' - U') - (T_2'' - U'')$
 Verder is $z' = z''$ by ^{therm} evenwicht, dus
 $h' - T_2' + pV' = h'' - T_2'' + pV''$
 $(\int_{V''}^{V'} p dV) = p(V' - V'')$

Vergelyking van Clapeyron : $l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \dots (140a)$

Dit geldt ook voor een heterogeen lichaam. $\dot{L} = T \frac{d\eta}{dT}$
 $l = \frac{r_{21}}{v' - v''}$ of $\frac{dp}{dT} = \frac{r_{21}}{T(v' - v'')} \dots (140b)$

Evenzo voor de smelting $\frac{dp}{dT} = \frac{r_{32}}{T(v'' - v''')} \dots (141)$

Evenzo voor de sublimatie.

In triple punt $\eta' = \eta'' = \eta''' \dots (147)$

Toestandsverandering in het triplepunt.

x' = dampdeel x'' = vloeistofdeel x''' = vast deel

De totale volumeverandering is:

$$dV = (v' - v''') dx' + (v'' - v''') dx'' \dots (148)$$

Evenzo voor $d\eta$. Wanneer $\eta' - \eta''' = \frac{r_{31}}{T}$ en $\eta'' - \eta''' = \frac{r_{32}}{T}$

Daar $dQ = r_{31} dx' + r_{32} dx'' \dots (149)$

Verder voor sublimatie: $r_{21} + r_{12} + r_{32} = 0 \dots (150)$

Voor isotherm. verand. in triplepunt $dQ = 0$ in (149)

Voor isochor: $dV = 0$ in (148)

Homogene, samengestelde stelsel

(meer stoffen, 1 fase)

Voor homog, enkel. stof: $u = f(\eta, V)$ en $du = T d\eta - p dV$... (1.5.3)

Voor homog, samengesteld stelsel: $U = f(\eta, V, n_1, n_2, n_3, n_4, \dots)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)_{\eta, V} d\eta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\eta} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{\eta, V} dn_1 + \dots$$

nu is als de n -s constant blijven: $dU = T d\eta - p dV + \sum \mu_k dn_k$

hierin is $\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{\eta, V} \dots \dots (1.5.5)$ $\mu_k = \text{mol pot.}$

$$d\psi = dU - T d\eta - \eta dT \xrightarrow{(1.5.5)} \mu_k = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_k}\right)_{T, V} \quad 1.5.6$$

evenzo eerder ~~μ_k~~ $\mu_k = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_k}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T, V}$

Als we (1.5.5) integreren: $\int dU = T \int d\eta - p \int dV + \sum \mu_k \int dn_k$
 $U = T\eta - pV + \sum n_k \mu_k \quad (1.5.6)$

hieruit volgt $\psi = U - T\eta + pV = \sum n_k \mu_k \dots (1.6.1)$

Voor homog, enkel. stof: $\psi = \mu$

Verder uit (1.6.1) $\psi = -pV + \sum n_k \mu_k \dots (1.6.2)$

Heterogene Mengsels

Fasen α $^{(1)}$ $^{(2)}$ enz.

Bestanddele α 1 2 3 enz.

Evenwichtsvoorwaarde: $(\delta n)_{u,v} = 0$

Dis passen we nu toe om b.v. 2 fasen

$$\left. \begin{aligned} \delta n^{(1)} &= \frac{1}{T^{(1)}} \delta U^{(1)} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} \delta V^{(1)} - \frac{n_i^{(1)}}{T^{(1)}} \delta n_i \\ \delta n^{(2)} &= \dots \delta n_i \end{aligned} \right\} \dots (163)$$

Verder om heelselsels $\delta n = \delta n^{(1)} + \delta n^{(2)} = 0 \dots (164)$

$$\left. \begin{aligned} \delta U &= \delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0 \\ \delta V &= \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} = 0 \end{aligned} \right\} (165)$$

Tenslotte vinden we $T^{(1)} = T^{(2)}$; $p^{(1)} = p^{(2)}$; $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$

Voor een willekeurig stelsel dus

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots \dots (166)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)} = \dots \dots (166a)$$

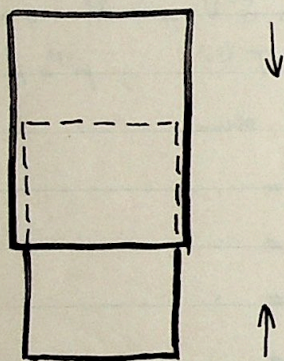
$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots \\ \mu_3^{(1)} &= \mu_3^{(2)} = \mu_3^{(3)} = \dots \end{aligned} \right\} 167$$

Fasenregel van Gibbs: Aantal onafhankelijke componenten (α)

is het kleinste aantal moleculensoorten, noodig om alle fasen te geven

Als β = aantal fasen, geldt

$$\text{vrijheidsgraden} = 2 + \underbrace{\beta(\alpha - 1)}_{\text{mengverhouding}} - \underbrace{\alpha(\beta - 1)}_{\text{voorwaarde}} = \boxed{\alpha - \beta + 2} =$$



Nieuw monovariant systeem en voorwaarde bij $T = \text{const}$, dus ook $p = \text{const}$. Nu is $z_A = z_B$.

Beh bij $T \rightarrow T + dT$ en $p \rightarrow p + dp$. NHP evenwicht.

$$z_A + dz_A = z_B + dz_B \quad \text{of} \quad dz_A = dz_B$$

$$\text{Nu is } dz_A = -n_A dT + V_A dp + (\sum \mu_k' d\eta_k' + \dots)_A$$

Dit laatste = 0, dus:

$$-n_A dT + V_A dp = -n_B dT + V_B dp$$

$$\frac{dn}{dT} = \frac{n_B - n_A}{V_B - V_A} = \frac{Q}{T(V_B - V_A)} \quad \dots (73)$$

Clapeyron

Ideale Gasmengsels

Als men 2 gasen vermengt zal er entropie verschil optreden. Hierin moet men onkeerbaar vermengen

We laten de gasen eerst al het eindvolume innemen

De entropie van vermenging is:

$$\eta_1 = n_1 (C_{v1} \lg T - R \lg e_1 + n_{01}) \quad \text{evenzo } \eta_2$$

De entropie veranderen is 0, immers $dU = 0$ en $p dV = 0$

$$\eta = \sum n_k \eta_k = \sum n_k (C_{vk} \lg T - R \lg e_k + n_{0k}) \quad \dots (10)$$

We weten $z = \sum n_k \mu_k$ en $z = \sum n_k \mu_k - T \sum n_k \eta_k + RT \sum n_k$

Hierin volgt $\mu_k = \mu_k^0 + RT \lg e_k \quad (11)$

$$\text{of} \quad \mu_k = \mu_k^0 - C_{vk} T \lg T + RT - n_{0k} T + RT \lg e_k \quad \dots (12)$$

Affiniteit. by Gasen

Als ~~max~~ ^{va Affiniteit} ~~evenwicht~~ hebbende: $-(\delta\psi)_{VT} = \delta A$

δA is maximale arbeid by onherbaar isotherm reactie

We weten $d\psi = -n dT - p dV + \sum \mu_k dn_k$

Als nu V en $T = e$ is dus $(-d\psi) = -\sum v_i \mu_i$

$v_{i,23}$ = verh. gesal. deriv. ^{ind} ~~versch.~~ $A = -\sum v_i \mu_i$

Nu is in 182 μ_k gegeven, dus:

$$A = RT \left[\frac{Q_v}{T} + \sum v_i c_{v,i} \lg T + \frac{\sum v_i (\mu_i^R)}{R} - \sum v_i \lg c_i \right]$$

$$A = RT \left[\frac{D}{T} + E \lg T + F + \sum v_i \lg c_i \right] \quad (186)$$

Von evenwicht is de maximale arbeid = 0.

dus is dus $\sum v_i \lg c_i = \frac{D}{T} + E \lg T + F$

Nu stellen we $K_c = \frac{c_1^{v_1} c_2^{v_2}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} \lg K_c = \frac{D}{T} + E \lg T + F$

Dus kunnen we nu in 186 worden

$$A = RT [\lg K_c - \sum v_i \lg c_i] \dots (190)$$

Verschuiving van het evenwicht (reactie isotherm)

$$\frac{d \lg K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \dots (192)$$

Veranderen v.l. volume.

Vergrotten van Volume ———> Aftname aantal molen

Wir definieren $K_p = \frac{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \dots}{p_1^{v_1'} \cdot p_2^{v_2'} \dots}$

Dann folgt $\lg K_p = \lg K_p - (\lg RT) \sum v_i$

Daraus ergibt sich $\frac{d \lg K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2}$

ψ : $\int VT$ $u - T \eta$
 η : $\int pT$
 $\frac{d\psi}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\left(\pi + \frac{z}{\theta^2} \right) (2\varphi - 1) \right) = 8 \cdot t$
 \times $\int (n \cdot V)$
 \times $\int (n \cdot P)$

$$C' = e'' + \frac{dr}{dt} - \frac{z}{T}$$

$$\frac{dr}{dt} = \dots$$

$$r = \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = \dots$$

Gibbs : $(\Delta - p + z)$

$$\sum v_i \lg c_i = \lg K_c = \frac{Q_v}{RT} + \frac{\sum v_i R v_i}{R} \lg T + \frac{\sum v_i (m_i R)}{R}$$

$$= \frac{D}{T} + E \lg T + F$$

$$\frac{d \lg K_c}{dT} = - \frac{Q_v}{RT^2}$$

$$\lg K_c = \lg K_p - (\lg RT) \sum v_i$$