

Inleiding Thermodynamica



Inleiding Thermodynamica

W.H. Wisman

H.C. Meijer

G.C.J. Bart



VSSD

© VSSD

Eerste druk 1990

Vierde druk 1999 - **verbeterd** 2007

Uitgegeven door:

VSSD

Leeghwaterstraat 42, 2628 CA Delft, The Netherlands

tel. 015 - 2782124, telefax 015 - 2787585, e-mail: hlf@vssd.nl

internet: <http://www.vssd.nl/hlf>

URL over dit boek: <http://www.vssd.nl/hlf/c007.htm>

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photo-copying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN-10 90-407-1878-4

ISBN-13 978-90-407-1878-6

NUR 924

Trefw.: thermodynamica



Uit het voorwoord bij de eerste druk

De faculteit der technische natuurkunde van de TU-Delft verzorgt voor verscheidene faculteiten colleges Thermodynamica. Dat onderwijs is vele jaren gegeven door prof. dipl.ing. J.B.Westerdijk; degenen die deze colleges thans geven zijn allen in meerdere of mindere mate door hem beïnvloed.

Door het hele boek zijn paragrafen en hoofdstukken gemerkt met □ of ■. Delen gemerkt met □ bevatten een onderwerp dat niet voor iedereen even belangrijk zal zijn; men kan die in eerste lezing overslaan. Delen gemerkt met ■ bevatten onderdelen die slechts voor enkele studenten interessant zijn.

Een aantal collega's wil ik bedanken voor hun bijdragen. Dat betreft in de eerste plaats ir. W. Buijze, die mij gestimuleerd heeft tot het schrijven van dit boek. Verder dank ik dr.ir. E. Stammers, alsmede prof.ir. C.J. Hoogendoorn en ir. H.P.G. Baljet. De invoering van het entropiebegrip, zoals die in hoofdstuk 4 voorkomt, is gesuggereerd door drs. I.N.J. Oedayrajsingh Varma. De VSSD, in de persoon van J. Schievink, dank ik voor de prettige samenwerking, en mijn vrouw voor haar geduld.

Delft, 1990

W.H.Wisman

Voorwoord bij de vierde druk

Bij deze druk is het boek aan een grondige revisie onderworpen. In nauwe samenwerking tussen de drie huidige auteurs zijn de volgende veranderingen doorgevoerd:

Hoofdstuk 4 is grotendeels herschreven;

Hoofdstuk 5 uit de vorige druk is vervallen; dit is vervangen door het tweede deel van het "oude" hoofdstuk 4;

Hoofdstuk 8 en 9 zijn grotendeels herschreven;

§ 8.7 is vervangen door twee paragrafen 8.8 en 8.9, waarin de statistische thermodynamica op hoofdlijnen wordt behandeld, en de samenhang hiervan met de fenomenologische beschrijving, zoals die wordt gevolgd in de rest van dit boek.

Diverse nieuwe figuren en voorbeelden zijn toegevoegd; ook zijn vele verbeteringen en verduidelijkingen aangebracht.

Bij een zo grote revisie blijken fouten en onnauwkeurigheden niet te voorkomen te zijn; wij vragen dan ook ieder die iets in deze geest opmerkt, dit aan ons mee te delen.

Naar wij hopen is de toegankelijkheid tot het fascinerende vakgebied "thermodynamica" met deze druk toegenomen.

Delft, juni 1999

drs.W.H. Wisman

dr. H.C. Meijer

dr.ir. G.C.J. Bart



Voorwoord bij de verbeteringen in de vierde druk

In deze verbeterde vierde druk zijn enkele verbeteringen aangebracht. Ze hebben vooral betrekking op de notatie. We hebben dankbaar gebruik gemaakt van het commentaar en de suggesties van prof. Paul van der Meeren van de Universiteit van Gent.

Delft, mei 2007

drs. W.H. Wisman
dr. H.C. Meijer
dr.ir. G.C.J. Bart

Inhoud

VOORWOORD	5
1. INLEIDING	11
1.1. Wat is thermodynamica?	11
1.2. Systemen en definities	13
1.3. Eenheden en symbolen	15
1.4. Thermisch evenwicht	16
1.5. Het begrip temperatuur	17
1.6. De avogadrotemperatuur	18
1.7. De internationale temperatuurschaal: de ITS90	21
1.8. Overzicht hoofdstuk 1	22
2. WARMTELEER	23
2.1. Calorimetrie	23
2.2. De toestandsvergelijking van een ideaal gas	26
2.3. Niet ideale media	29
2.4. Het p,T -diagram	35
2.5. De toestandsvergelijking van Van der Waals	37
2.6. De gereduceerde vergelijking	41
2.7. Thermische grootheden	43
2.8. De incompressibele vloeistof	46
2.9. Overzicht hoofdstuk 2	47
3. DE EERSTE HOOFDWET	48
3.1. De inwendige energie	48
3.2. Toestandsverandering en arbeid bij een gesloten systeem	51
3.3. Open systemen: cilindermachine en indicateurdiagram	56
3.4. De enthalpie H	58
3.5. De warmtecapaciteiten C_V en C_p	61
3.6. Kringprocessen van gesloten systemen	63
3.7. Deelprocessen met ideale gassen	66
3.8. Overzicht hoofdstuk 3	71
4. DE TWEDE HOOFDWET	72
4.1. Het kringproces van Carnot	72
4.2. Formuleringen van de Tweede Hoofdwet	74
4.3. Introductie van het begrip entropie	78
4.4. Uitbreiding van de geldigheid van $dQ = TdS$	81
4.5. Samenvatting en verdere opmerkingen	84
4.6. Tweede hoofdwet voor een open systeem	86
4.7. Overzicht hoofdstuk 4	87

5.	ENTROPIE	88
5.1.	De entropie $S(V,T)$; Helmholtz I	88
5.2.	De entropie $S(p,T)$; Helmholtz II	89
5.3.	Een verband tussen C_p en C_v	90
5.4.	De relaties van Maxwell	91
5.5.	Overzicht hoofdstuk 5	94
6.	T,S - EN H,S -DIAGRAMMEN	95
6.1.	Arbeid en warmte in T,S -Diagrammen	95
6.2.	Isobaren en isochoren in een T,S -diagram	96
6.3.	Een stoomcyclus in het T,S -diagram	98
6.4.	Het H,S -diagram	101
6.5.	Toepassingen van het H,S -diagram	104
6.6.	Het joule- en het joule-kelvin-effect	108
6.7.	Maximale arbeid; exergie; availability	110
6.8.	Overzicht hoofdstuk 6	115
7.	STANDAARD VERMOGENS- EN KOEL-CYCLI; ANDERE SYSTEMEN	116
7.1.	Standaard vermogenscycli	116
7.2.	De gesloten gasturbine	119
7.3.	Het rendement van de braytoncyclus	120
7.4.	De open braytonkringloop	122
7.5.	Koelprocessen	124
7.6.	Adiabatische compressie met tussenkoeling	127
7.7.	Overzicht hoofdstuk 7	128
8.	DE THERMODYNAMISCHE POTENTIAALFUNCTIES	129
8.1.	De inwendige energie	129
8.2.	De enthalpie H	130
8.3.	De vrije energie F	131
8.4.	De vrije enthalpie G	133
8.5.	Opnieuw de relaties van Maxwell	135
8.6.	Het energieminiimum beginsel	136
8.7.	Stabiliteitscriteria	139
8.8.	Statistische thermodynamica	142
8.9.	De toestandssom voor een ideaal gas	145
8.10.	Overzicht hoofdstuk 8	148
9.	DE CHEMISCHE POTENTIAAL	149
9.1.	Definitie van de chemische potentiaal	149
9.2.	Partiële grootheden	151
9.3.	Speciale relatie tussen chemische potentiaal en gibbsfunctie	154
9.4.	Toepassingen van de chemische potentiaal	156
9.5.	Ferminiveau	159
9.6.	Overzicht hoofdstuk 9	161

10. FASEOVERGANGEN	162
10.1. Fase-evenwicht	162
10.2. De vergelijking van Clausius-Clapeyron	164
10.3. De faseregul van Gibbs	165
10.4. Een discontinuïteit in het volume	167
10.5. Een discontinuïteit in de entropie	169
10.6. Overzicht hoofdstuk 10	171
11. CONDENSATIE VAN VERZADIGDE DAMPEN	172
11.1. Oppervlakteverschijnselen bij vloeistoffen	172
11.2. Druppels in verzadigde damp; condenseren	174
11.3. Het ontstaan van druppels in een verzadigde damp	176
11.4. Condensatie om een geladen deeltje	178
11.5. Overzicht hoofdstuk 11	179
12. DE DERDE HOOFDWET	180
12.1. Het theorema van Nernst	180
12.2. De “affiniteit”	181
12.3. Voorspellingen en toetsingen van de Derde Hoofdwet	182
12.4. De absolute entropie en de standaardentropie	186
12.5. Overzicht hoofdstuk 12	187
13. MENGSELS, LEGERINGEN EN OPLOSSINGEN	188
13.1. Oplossingen en fase-evenwichten	188
13.2. Partiële molaire volumina	189
13.3. De hefboomregel van Gibbs-Duhem	191
13.4. De algemene Gibbs-Duhem-relatie	192
13.5. Mengsels van ideale gassen	193
13.6. Verdunde oplossingen	195
13.7. De eerste wet van Raoult	198
13.8. De osmotische druk	199
13.9. Overzicht hoofdstuk 13	200
14. VLOEISTOFMENGSELS IN EVENWICHT MET HUN DAMPEN; NIET-IDEALE OPLOSSINGEN	201
14.1. De wet van Duhem-Margules	201
14.2. Ideale vloeistofmengsels	203
14.3. Niet-ideale vloeistofmengsels	204
14.4. Fugaciteit	206
14.5. Ontmengen	207
14.6. Overzicht hoofdstuk 14	208
15. VORMINGSENTHALPIE EN REACTIEWARMTE; CHEMISCH EVENWICHT	209
15.1. Vormingsenthalpie	209
15.2. Reactie-enthalpie	211

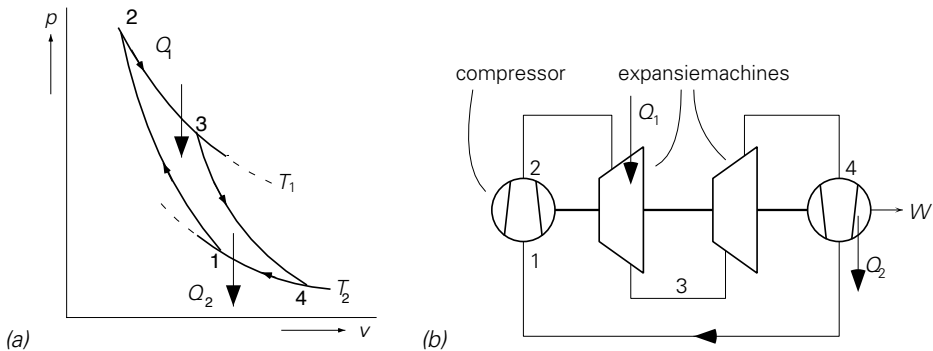
15.3.	Dissociatie-enthalpie	212
15.4.	De voortgang van chemische reacties	215
15.5.	Chemisch evenwicht bij reacties tussen ideale gassen en bij standaardtemperatuur en -druk	217
15.6.	De invloed van druk- en temperatuurverandering op de ligging van een evenwicht	218
15.7.	Chemische evenwichten in de gasfase bij andere temperaturen dan de standaardtemperatuur	219
15.8.	Heterogene evenwichten	221
15.9.	Overzicht hoofdstuk 15	222
16.	ANDERE THERMODYNAMISCHE SYSTEMEN	223
16.1.	Elastische deformatie	223
16.2.	De thermodynamica van het rekstrookje	224
16.3.	De elektrochemische potentiaal	227
16.4.	Elektrische elementen en brandstofcellen	228
16.5.	Transformaties	233
16.6.	Magnetische arbeid	234
16.7.	Magnetische koeling	237
16.8.	Overzicht hoofdstuk 16	240
17.	ELEKTROMAGNETISCHE STRALING	241
17.1.	Temperatuurstraling	241
17.2.	Stralingstemperatuur	243
17.3.	De wetten van Kirchhoff en Lambert	245
17.4.	Stralingsdruk	247
17.5.	De wet van Stefan-Boltzmann	248
17.6.	De wetten van Wien	251
17.7.	De wet van Stefan-Boltzmann in het heelal	256
17.7.	Overzicht hoofdstuk 17	257
	APPENDIX	258
	De min-één regel	258
	INDEX	260
	NAMENINDEX	263

4

De Tweede Hoofdwet

4.1. Het kringproces van Carnot

In § 3.6. is gesproken over kringlopen. Het is toen duidelijk geworden dat voor elke kringloop geldt dat $\Delta U = 0$, omdat de inwendige energie U een toestandsgröotheid is. De conclusie was daarom: $W = Q$.



Figuur 4.1. Het kringproces van Carnot.

Sommige kringlopen zijn van groot praktisch belang, andere hebben juist een grote theoretische betekenis. Een kringproces dat grote theoretische betekenis heeft is het kringproces van Carnot. In figuur 4.1a is dit proces in een p, V -diagram geschetst. Het is een kringproces dat in theorie omkeerbaar uitgevoerd kan worden. Warmte wordt uitgewisseld bij de isotherm (23) die verloopt bij de temperatuur T_1 , en de isotherm (41) die verloopt bij de temperatuur T_2 . We stellen weer: $T_1 > T_2$. De isothermen zijn verbonden door de adiabaten (12) en (34) (zie figuur 4.1a). We moeten dus beschikken over twee grote warmtereservoirs met constante temperatuur T_1 respectievelijk T_2 waarmee de werkstof in thermisch contact kan worden gebracht (zie figuur 4.1b). Door de oppervlakken waardoorheen de warmte moet worden overgedragen onbepert groot te maken, kan het temperatuurverschil tussen werkstof en warmtereservoir onbepert klein worden gemaakt met behoud van een eindige snelheid van warmte-overdracht. Temperatuurverschil is een oorzaak van onomkeerbaarheid; het proces kan zodoende willekeurig dicht de omkeerbaarheid benaderen. Adiabaten, waar geen warmte-overdracht plaats vindt, zijn altijd in beginsel omkeerbaar te doorlopen. Als we in het vervolg spreken van een carnotkringloop, bedoelen we een omkeerbare carnotkringloop, tenzij anders is vermeld. Een prinsipschets van de complete carnotmachine is gegeven in figuur 4.1b. Men moet

hem rustig laten lopen, opdat in de hele machine steeds evenwichtstoestanden heersen.

Van dit kringproces berekenen wij nu het rendement $\eta = W/Q_{\text{toe}}$. Als werkstof kiezen we gemakshalve 1 kg van een ideaal gas met constante c_v . Het zal in § 4.3 blijken dat die keuze geen invloed heeft op de uitkomst. Wat de tekens betreft houden we ons aan de reeds gemaakt afspraak: *toegevoerde warmte is positief, afgevoerde warmte is negatief*. We vonden eerder (vergelijking (3.42)):

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{toe}}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (4.1)$$

In § 3.7 vonden we voor isothermen:

$$q_1 = \int_2^3 p \, dv = RT_1 \ln \left[\frac{v_3}{v_2} \right]$$

$$q_2 = \int_4^1 p \, dv = RT_2 \ln \left[\frac{v_1}{v_4} \right]$$

In dezelfde paragraaf vonden we voor een adiabaat: $Tv^{(\gamma-1)} = \text{constant}$. In ons geval levert dit:

$$\left[\frac{v_3}{v_4} \right]^{(\gamma-1)} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^{(\gamma-1)} = \frac{T_2}{T_1}$$

Hieruit volgt:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3} \quad \text{of} \quad \frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$$

Rekening houdend met de tekens vindt men hiermee voor het rendement:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.2)$$

Met vergelijking (4.1) vinden we:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad (4.3)$$

Men noemt de grootheid q/T de gereduceerde warmte; de uitdrukking (4.3) de Wet van Carnot-Clausius, of ook wel: de carnotvoorwaarde.

Deze carnotkringloop vindt geen praktische toepassing, vanwege de onhandelbare afmetingen die de machine zou moeten hebben. De warmtewisselaars bij de temperaturen T_1 en T_2 zouden zeer groot moeten zijn willen we de omkeerbaarheid van de warmteoverdracht benaderen. Bovendien verschillen expansie- en compressie-arbeid

zeer weinig, waardoor het verschil erg gevoelig wordt voor verliezen. De kringloop is in figuur 4.1a overdreven breed getekend; als men probeert de figuur op schaal te tekenen dan ontstaat een zeer lange, slanke figuur.

Voorbeeld

Stel dat een Carnotmachine een positieve kringloop 12341 doorloopt, werkt met 1 kg lucht ($\gamma = 1,4$), (beschouwd als ideaal gas) een vermogen $P = 1$ kW heeft en 60 rpm maakt. Beschouw lucht als ideaal gas. We kiezen $T_1 = 600$ K, $T_2 = 300$ K en stellen tenslotte $p_1 = 1000$ hPa. 1 is het punt met $T_2 = 300$ K en de laagste druk. Omdat $M_{\text{lucht}} = 28,8$ kg/kmol, is het specifieke volume in punt 1 $v_1 = \frac{RT_2}{M_{\text{lucht}}p_1} = 0,866$ m³/kg. Per seconde, dus per omwenteling, is $W = 1$ kJ, zodat $Q_1 + Q_2 = 1$ kJ. Verder is $|Q_1/Q_2| = 600/300 = 2$. Daaruit volgt eenvoudig: $Q_1 = 2$ kJ, $Q_2 = -1$ kJ. Langs de isotherm (12) is

$$|Q_2| = \int_2^1 p dv = nRT_2 \int_2^1 \frac{dv}{v} = nRT_2 \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)$$

Hieruit volgt: $v_2 = 0,856$ m³/kg. Uit de adiabatenformule (§ 3.7) volgt dan $v_3 = 0,151$ m³/kg; daarna, met $Q_1 = 2$ kJ, $v_4 = 0,153$ m³/kg. Als u nu het p,v -diagram tekent ziet u de juistheid van de bewering. Zie ook figuur 4.1a.

4.2. Formuleringen van de Tweede Hoofdwet

De Tweede Hoofdwet is een merkwaardige fysische wet omdat hij uitmondt in een *ongelijkheid*. Er is een aantal methoden om tot die ongelijkheid te komen. De oudste gaat uit van twee vrijwel tegelijkertijd ontstane formuleringen van de Tweede Hoofdwet (Kelvin-Planck en Clausius) die allebei een *experimenteel gebleken onmogelijkheid* uitspreken. Een andere formulering (van de wiskundige C. Carathéodory¹) spreekt ook een onmogelijkheid uit maar is minder doorzichtig. Deze fenomenologische invoering van de thermodynamische begrippen is onafhankelijk van een atomair beeld. Men zou echter de thermodynamische wetten en begrippen een diepere betekenis moeten geven met behulp van het atomaire beeld. Dan komt men terecht in de (quantum) statistische mechanica; die komt slechts kort aan de orde.

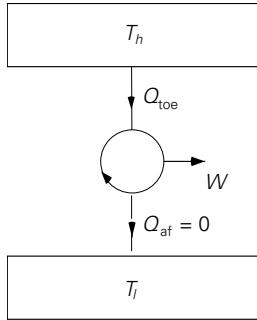
Het was bij de ontwikkeling van de stoommachine uiterst belangrijk, het rendement zo groot mogelijk te maken. Daarbij deed zich de principiële vraag voor: Kan η , het rendement van een warmtemotor, 1 worden, d.w.z. kan Q_{toe} via een kringproces geheel in arbeid worden omgezet (zie hoofdstuk 4.1)? Daar $W = Q_{\text{toe}} + Q_{\text{af}}$ (zie verg. (3.39)) en $Q_{\text{af}} < 0$ moet dan Q_{af} gelijk aan 0 zijn.

Echter: aan de hand van vele experimentele resultaten formuleerde Kelvin een onmogelijkheid die later door Planck aldus is geformuleerd: (zie ook figuur 4.2a):

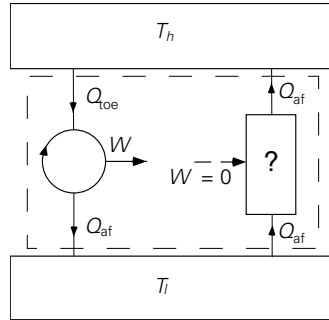
¹ Constantin Carathéodory (Griekenland, later Duitsland) (1873 – 1951)

Het is onmogelijk om een gesloten systeem, dat in verbinding staat met één en slechts één warmtereservoir, een kringproces te laten doorlopen waarbij het op zijn omgeving arbeid verricht.

De vraag of η gelijk aan 1 kan zijn werd hiermee negatief beantwoord.



Figuur 4.2a. Onmogelijkheid volgens Kelvin-Planck.



Figuur 4.2b. Onmogelijkheid volgens Clausius.

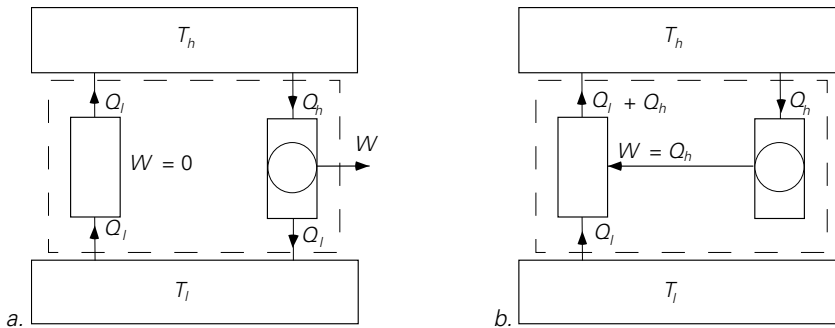
Maar: er is ook een “sluiproute” denkbaar: Als we de Q_{af} zonder arbeid te verrichten weer naar het reservoir met T_h zouden kunnen transporteren² (zie figuur 4.2b) zou uiteindelijk ook alle warmte in arbeid worden omgezet. Echter: Clausius formuleerde de volgende onmogelijkheid:

Het is onmogelijk om met behulp van enig proces warmte van een reservoir met lage temperatuur naar een reservoir met hoge temperatuur te transporteren zonder daarbij arbeid te verrichten.

Hiermee was ook de slimme gedachte uit figuur 4.2b tot onmogelijk verklaard. Dat de twee uitspraken equivalent zijn, kan men op grond van het bovenstaande al vermoeden. We bewijzen het door te laten zien dat de schending van de ene uitspraak een schending van de andere inhoudt, en omgekeerd (zie figuur 4.3).

Stel dat we, ondanks de bewering van Clausius, een apparaat hebben dat “gratis” een hoeveelheid warmte Q_ℓ van het koude naar het warme reservoir kan brengen (figuur 4.3a). Laat dan tussen dezelfde reservoirs ook een kringproces lopen dat arbeid W levert en Q_ℓ aan het koude reservoir afstaat. Dan moet uit het warme reservoir een hoeveelheid warmte $Q_h = W + Q_\ell$, dus $> Q_\ell$ worden onttrokken. Het resultaat is een door een stippellijn aangegeven systeem, dat uit het warme reservoir $Q_h - Q_\ell$ put, en deze warmte via een kringproces geheel in arbeid omzet. Volgens Kelvin-Planck is dit echter onmogelijk.

² In dit hoofdstuk worden T_h en T_l gebruikt voor de temperaturen van de hoge- en lage temperatuur reservoirs van de kringloop. Dit niet alleen omdat de indices “h” en “l” zowel in het Nederlands als in het Engels kunnen worden gebruikt, maar vooral om de notatie “ T_o ” te vermijden, die verderop in dit boek de betekenis van omgevingstemperatuur krijgt.



Figuur 4.3. Equivalentie van de uitspraken van Kelvin-Planck en Clausius.

Nu het omgekeerde (zie figuur 4.3b). Stel dat er, ondanks de bewering van Kelvin-Planck, een apparaat bestaat dat via een kringproces Q_h uit een warm reservoir haalt en dat geheel in arbeid W omzet. Dan is $W = Q_h$. Voer deze arbeid dan toe aan een koelmachine die Q_l uit een koud reservoir haalt, en dus $Q_l + Q_h$ aan het warme reservoir toevoert. Het netto resultaat is een (omstippeld) systeem dat Q_l transporteert van een koud naar een warm reservoir zonder dat daarvoor netto arbeid is verricht. Dit is in tegenspraak met de bewering van Clausius! Hiermee is bewezen dat de twee uitspraken equivalent zijn. De twee uitspraken van Kelvin-Planck en Clausius vormen (in woorden) een formulering van de tweede hoofdwet van de thermodynamica. De wiskundige consequenties, en dus ook de toepassingen ervan, komen in hoofdstuk 5 aan de orde.

Laten we, met deze twee uitspraken gewapend, eens kijken naar enige soorten machines die *niet* blijken te kunnen bestaan. Een dergelijke machine heet: *perpetuum mobile* (meervoud: perpetua mobilia!).

Perpetuum mobile van de eerste soort:

Deze schendt de eerste hoofdwet. Voorbeeld: een spontaan en voortdurend draaiende motor waaraan geen energie wordt toegevoerd. Daar voor een kringproces $W = Q$, is dit onmogelijk.

Perpetuum mobile van de tweede soort (a):

Een machine van dit soort schendt de uitspraak van Clausius. Voorbeeld: Een spontaan werkende koelkast zonder motor en snoer. Hoe attractief ook, dit behoort tot de onmogelijkheden.

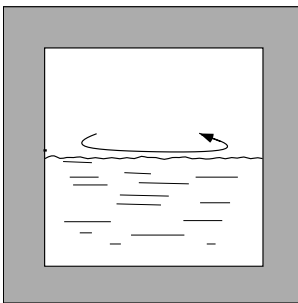
Perpetuum mobile van de tweede soort (b):

Een machine van dit soort schendt de uitspraak van Kelvin-Planck. Voorbeeld: Een boot waarvan de motor warmte put uit de oceaan, en die via een kringproces in arbeid omzet. Omdat de onttrokken energie later weer aan de oceaan teruggevoerd via de wrijvingswarmte, is dit onmogelijk.

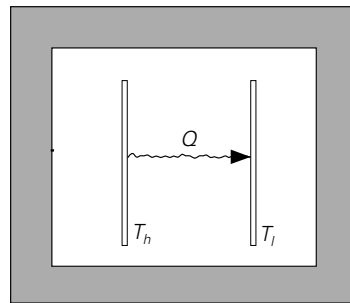
Perpetuum mobile van de derde soort: Dit gaat over een proces waarbij wél beweging is, maar waarbij geen wrijving is en geen arbeid wordt verricht. Hier worden geen natuurwetten geschonden; een dergelijk perpetuum mobile is dus mogelijk. Voorbeelden: de beweging van planeten rond de zon, de beweging van elektronen rond een kern, en ook: de eeuwig doorgaande kringstroom in een supergeleidend circuit waarin de elektrische weerstand 0 is.

We keren nog eens terug naar het begrip *reversibel*. Bij een reversibel proces kan het systeem na dit proces in zijn oude toestand terugkeren zonder dat daarbij de toestand van het systeem of die van zijn omgeving is veranderd.

Een *isotherm* proces kan reversibel zijn. Denk, om dit in te zien, aan een “oneindig” groot warmtereservoir met temperatuur T dat in contact staat met een hoeveelheid gas van dezelfde temperatuur onder een zuiger. Deze zuiger is verbonden met een frictieloze veer, die aan zijn andere uiteinde gefixeerd is. Nu wordt, via oneindig kleine temperatuurverschillen dT , langzaam warmte aan het gas toegevoerd. Het gas verricht dan een hoeveelheid arbeid W op de veer. Bij omkering van het proces verricht de veer dezelfde hoeveelheid arbeid W op het gas, en dit geeft de warmte Q met temperatuurverschil dT weer terug aan het reservoir. In totaal is er niets veranderd, het isotherme proces is reversibel. Nog eenvoudiger is in te zien, dat ook een adiabatisch proces reversibel kan zijn. We voeren dan hetzelfde gedachten-experiment uit als boven, maar nu is de cilinder met gas perfect thermisch geïsoleerd. Bij uitzetting van het gas verricht het arbeid en wordt kouder, bij inkrimping verricht de veer de arbeid op het gas, en wordt dit weer warmer. Andere processen, zoals isochore en isobare processen, kan men opgedeeld denken als een verzameling van zeer kleine stukjes isotherm en adiabaat, zodat ook deze reversibel kunnen verlopen. Men heeft dan echter wel zeer veel warmtereservoirs van verschillende temperaturen nodig. Bij natuurlijke processen hebben we altijd te maken met eindige verschillen in T , p , etc. Deze processen zijn altijd irreversibel! Dit maken we aannemelijk via enige voorbeelden.



Figuur 4.4a.

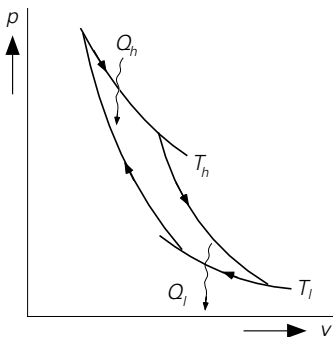


Figuur 4.4b.

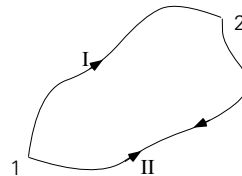
a). Zie figuur 4.4a. In een geïsoleerd systeem draait een vloeistof rond. Deze komt op den duur door wrijving tot stilstand, terwijl de temperatuur daarbij toeneemt met ΔT . Nu is het volgens Kelvin-Planck niet mogelijk, om de energie $C \cdot \Delta T$ (C is de warmtecapaciteit van de vloeistof) te gebruiken om de vloeistof weer aan het draaien te krijgen. De energie om dit toch te laten gebeuren, kan dan alleen maar van buiten komen, waarbij kennelijk de omgeving verandert. Het proces is dus irreversibel.

b). Zie figuur 4.4.b. Laat er in een geïsoleerde ruimte overdracht van warmte zijn via straling tussen twee platen. De warmte Q wordt spontaan overgedragen van de plaat met T_h naar de plaat met T_l . Volgens Clausius kan deze warmte Q niet terug worden getransporteerd zonder arbeid te verrichten. Deze arbeid zou alleen maar van buiten kunnen komen; daarmee verandert de omgeving: het proces is irreversibel. Zo lijkt het redelijk om te veronderstellen dat alle natuurlijk verlopende processen irreversibel zijn. Behalve de hierboven besproken irreversibele verschijnselen van wrijving en warmte-overdracht over een eindige ΔT kunnen we ook nog noemen: vrije expansie (het Joule-effect), en het mengen van gassen of vloeistoffen. Natuurlijke processen vinden ook onveranderlijk in één bepaalde richting plaats. Dit wordt *niet* door de eerste hoofdwet verklaard. Over de samenhang van de tweede hoofdwet met dit verschijnsel komen we in § 4.5 terug.

4.3. Introductie van het begrip entropie



Figuur 4.5a.



Figuur 4.5b.

We beschouwen nogmaals een reversibel, positief carnotproces voor een ideaal gas, zoals afgebeeld in figuur 4.5a. Het proces bestaat uit twee isothermen met temperaturen T_h en T_l en twee adiabaten. De betrokken hoeveelheden warmte zijn Q_h resp. Q_l . Dan is, zoals in §4.1 al is aangetoond:

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

De carnotvoorwaarde luidt:

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} = 0 \quad (4.4)$$

Omdat T_h en T_l constant zijn, geldt dan ook:

$$\int_{\text{toe}} \frac{dQ_h}{T_h} + \int_{\text{af}} \frac{dQ_l}{T_l} = 0 \quad (4.5)$$

Hierbij is Q_h opgebouwd uit kleine beetjes dQ_h , en net zo voor Q_l en dQ_l . Omdat de adiabaten geen bijdrage aan de uitgewisselde warmtes Q_i en Q_h geven, kan (4.5) ook geschreven worden als:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.6)$$

Kennelijk geldt (4.6) slechts onder de voorwaarden dat het een reversibel Carnot proces betreft voor een ideaal gas. Toch is de relatie interessant genoeg om bij stil te staan.

Omdat dQ geen totale differentiaal is, is in het algemeen $\oint dQ \neq 0$. Maar kennelijk geldt: $\oint dQ/T$ dus moet dQ/T een totale differentiaal zijn. $1/T$ wordt daarom wel de integrerende factor genoemd.

Onder bovengenoemde condities moeten we constateren, dat dQ/T de differentiaal van een toestandsfunctie is. We noemen deze toestandsfunctie: **entropie**, symbool S , zodat:

$$dQ = T \cdot dS \quad (\text{reversibel}) \quad (4.7)$$

Zie nu figuur 4.5b, waarin (symbolisch) twee toestanden 1 en 2 van een systeem zijn afgebeeld, en twee verschillende wegen I en II die van 1 naar 2 leiden. Als nu $\oint dS = 0$, is

$$\int_{1,I}^2 dS + \int_{2,II}^1 dS = 0$$

en dus is

$$\int_{1,I}^2 dS = \int_{1,II}^2 dS, \text{ ofwel } (\Delta S)_I = (\Delta S)_{II} \quad (4.8)$$

Conclusies:

- Zoals ook bij alle andere toestandsgrootheden geldt: het verschil in entropie tussen twee toestanden is onafhankelijk van de afgelegde weg;
- als we S voor een bepaalde toestand een numerieke waarde geven, ligt S voor alle

toestanden vast.

Conclusie a) maakt het berekenen van ΔS vaak relatief gemakkelijk. We mogen immers de voor ons gemakkelijkste weg kiezen! Dat kan bijvoorbeeld een quasi-statische isobaar, isochoor of adiabaat zijn; we mogen voor de berekening van ΔS echter ook ieder reversibel pad kiezen! $dS = dQ/T$ is dan een veel gebruikt beginpunt. Het lijkt misschien merkwaardig om aan de hand van een *reversibel carnotproces* van een *ideaal* gas een toestandsgrrootheid S in te voeren. Is S dan wel een bruikbare grootheid? In het vervolg zal blijken, dat dit inderdaad zo is, en dat de voorwaarden “carnotproces” en “ideaal gas” niet nodig zijn. Het zal echter geen verbazing wekken, dat we de uitspraken van Kelvin-Planck en Clausius zullen moeten gebruiken om een resultaat te bereiken dat algemeen geldig is.

We bekijken nu echter eerst nog een *irreversibel* kringproces, bijvoorbeeld een kringproces waarbij wrijving optreedt. Een deel van Q_h wordt dan gebruikt om arbeid te verrichten die in wrijvingswarmte wordt omgezet. Deze warmte wordt op zijn minst gedeeltelijk als Q_w bij T_l afgevoerd. Daar nu $W = Q_h - |Q_l + Q_w|$, wordt W kleiner. Volgens Clausius kan Q_w niet “gratis” naar een hogere T worden getransporteerd, om aldus toch nog aan de arbeid bij te dragen. Q_w is dus echt verloren!

Dit heeft enige consequenties:

a) Kijk naar de rendementen van twee overeenkomstige kringlopen, met (irr) en zonder verliezen (rev) t.g.v. wrijvingswarmte. De ene, die we aanduiden met (irr), heeft verliezen ten gevolge van wrijvingswarmte, de andere, die we aanduiden met (rev) heeft dat niet. Dan is:

$$\eta_{rev} = 1 + \frac{Q_l}{Q_h} \quad \text{en} \quad \eta_{irr} = 1 + \frac{Q_l + Q_w}{Q_h}$$

Let wel: Q_l en Q_w zijn negatief!

Hieruit volgt meteen: $\eta_{rev} > \eta_{irr}$

(Strikt het model volgend van hoofdstuk 4 kunnen we alleen spreken over een *reversibel* carnotproces, maar in de praktijk zullen er altijd verliezen optreden; deze verliezen kunnen zowel binnen als buiten het gas optreden).

b) Voor een reversibele carnotcyclus geldt:

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} = 0, \quad \text{of:} \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Bij een irreversibel proces wordt Q_l groter: $Q_l \rightarrow Q_l + Q_w$. Daar $Q_w < 0$, wordt het linkerdeel van bovenstaande carnotvoorwaarde negatiever, zodat nu geldt:

$$\oint \frac{dQ}{T}_{\text{irr}} < 0 \quad (4.9)$$

Omdat $0 = \oint dS$, volgt hieruit: $\oint \frac{dQ}{T}_{\text{irr}} < \oint dS$, en ook:

$$\frac{dQ}{T}_{\text{irr}} < dS \quad (4.10)$$

Immers: zou er een stukje van het proces zijn waarvoor $dQ/T > dS$, dan is er een proces te bedenken waarvan dit stukje deel uitmaakt, en waarvan de rest alleen uit reversibele onderdelen bestaat. Voor dit hele proces zou dan gelden: $\oint dQ/T > \oint dS$, en dat is in strijd met het feit dat òfwel $\oint dQ/T = 0$ (rev), òfwel $\oint dQ/T < 0$ (irr). Combineren we de nu bekende relaties, dan leidt dat tot:

$$\frac{dQ}{T}_{\text{irr}} \leq \frac{dQ}{T}_{\text{rev}} \quad (\text{ideaal gas, carnotproces}) \quad (4.11)$$

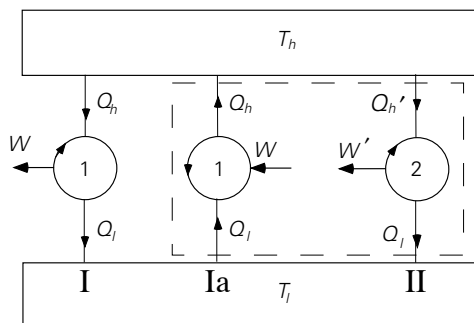
Dit is de mathematische vorm van de tweede hoofdwet, maar nog wel onder de conditie dat we een carnotproces voor een ideaal gas beschouwen.

4.4. Uitbreiding van de geldigheid van $dQ = TdS$

Beschouw eens, zoals in fig. 4.6, twee reversibele carnotcycli, één met werkstof 1 (I), en één met werkstof 2 (II). Beide cycli hebben T_h als hoogste, en T_l als laagste temperatuur. Daar I reversibel is, is een kringloop waarin Q_h , Q_l en W worden omgekeerd, ook mogelijk. Noem deze kringloop Ia.

Laat Q_l voor I en II gelijk zijn, maar $Q_h' \neq Q_h$ en dus $W \neq W'$. Veronderstel nu dat $\eta_{\text{II}} > \eta_{\text{I}}$. Dan is $1 - \frac{|Q_l|}{Q_h'} > 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h}$, en dus: $Q_h' > Q_h$. Dan is ook: $W' = Q_h' - |Q_l| >$

$W = Q_h - |Q_l|$.



Figuur 4.6.

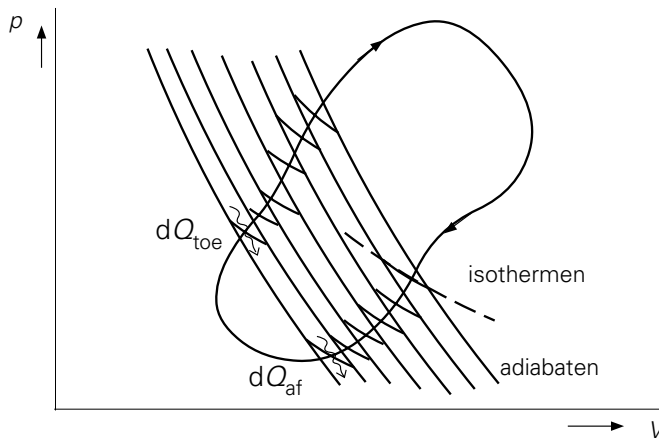
Combineer nu II met Ia tot één (met stippellijn aangegeven) systeem; gebruik dus de door II geleverde W' om Ia aan te drijven. We zien dan een kringloop die aan het T_h

– reservoir $Q_h' - Q_h$ onttrekt, en die verder slechts $W' - W$ arbeid verricht. Volgens Kelvin-Planck is dit onmogelijk. Conclusie: $\eta_{II} \leq \eta_I$

Door vervolgens de (reversibele) II om te draaien (IIa) en deze met I te combineren, bewijzen we op dezelfde wijze dat $\eta_I \leq \eta_{II}$. Dus moet $\eta_I = \eta_{II}$ zijn.

Conclusie: het rendement van een reversibele carnotkringloop hangt niet af van de werkstof. Het rendement is dus altijd gelijk aan de kringloop met de werkstof “ideaal gas”: $\eta = 1 - T_l/T_h$.

Nu bewezen is dat $\oint dQ/T = 0$ geldt voor ieder reversibel carnotproces, ongeacht de werkstof, kunnen we de bewering uitstrekken tot ieder *reversibel kringproces*. We volgen hierbij een redenering van Clausius, zie ook figuur 4.7.



Figuur 4.7.

Teken in een p,V diagram scharen adiabaten en isothermen die zo dicht bij elkaar liggen dat de contour van het reversibele proces nauwkeurig kan worden gevolgd via zigzagstapjes. Gaan we aldus langs de kromme, dan heeft ieder stukje isotherm met een dQ_{toe} zijn tegenhanger in een stukje isotherm met een dQ_{af} . De adiabaten van de kleine carnotprocesjes worden niet doorlopen, maar ze dragen ook niet bij aan de toe- en afvoer van warmte. Daarom geldt voor ieder contourtje de carnotvoorwaarde $dQ_{toe}/T_{toe} + dQ_{af}/T_{af} = 0$. Voor alle circuitjes samen geldt dan:

$$\int_{toe} \frac{dQ_{toe}}{T_{toe}} + \int_{af} \frac{dQ_{af}}{T_{af}} = 0$$

Korter geschreven: $\oint (dQ/T) = 0$ voor een willekeurige reversibele kringloop. Zo kan S dus algemeen worden gedefinieerd als: $dQ = TdS$ voor een willekeurig reversibel proces. Op een analoge manier als eerder is gedaan voor een irreversibel carnotproces, kunnen we ook afleiden dat voor een *willekeurig irreversibel proces* geldt:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0, \text{ en } dQ < TdS$$

$$\text{Samenvattend: } \oint \frac{dQ}{T} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} 0 \text{ en } dQ \underset{\text{rev}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} TdS \quad (4.12)$$

Een andere schrijfwijze is:

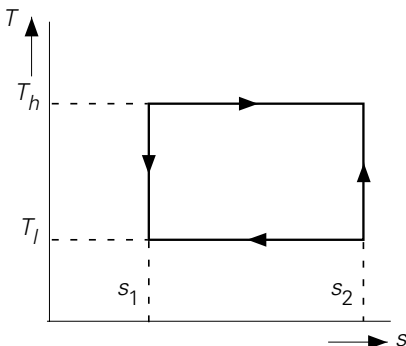
$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq S_2 - S_1 \quad (4.13)$$

Een consequentie van (4.13) is, dat in een afgesloten systeem, dus zonder transport van warmte of massa,

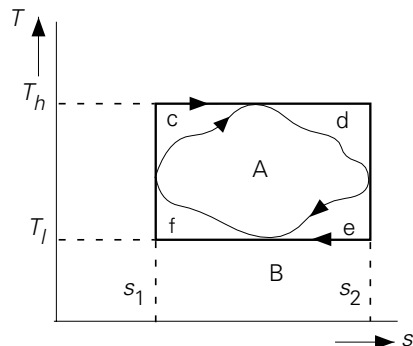
$$dS \geq 0 \quad (4.14)$$

Dat wil zeggen: *In een afgesloten systeem met constante energie kan de entropie slechts toenemen.* (Dat wil niet zeggen, dat er geen arbeid mag worden verricht!). Volgens de tweede hoofdwet ligt de richting van een proces dus vast; we komen daar nog op terug. Tenslotte constateren we uit (4.12) dat reversibel ($dQ = TdS$) en adiabatisch ($dQ = 0$) samen identiek is aan $dS = 0$, d.i. aan een *isentropisch proces*.

Nu de entropie S degelijk gedefinieerd is zien we dat, net als p en V , T en S een parameterkoppel vormen. Immers: het product van T en S heeft de dimensie van energie. Daar T een intensiteitsparameter is, moet S een extensiteitsparameter zijn. p, V diagrammen zijn uitermate nuttig gebleken bij het zichtbaar maken van hoeveelheden arbeid. Ook T, S diagrammen zijn erg bruikbaar, maar nu om hoeveelheden warmte zichtbaar te maken. Als voorbeeld kijken we naar de figuren 4.8a en 4.8b.



Figuur 4.8a.



Figuur 4.8b

Figuur 4.8a laat een reversibel carnotproces zien tussen de temperaturen T_h en T_l . Het rendement is gemakkelijk uit de figuur af te lezen, als we bedenken dat $Q = \oint TdS$:

$$\eta_{\text{I}} = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} = 1 - \frac{T_l(S_2 - S_1)}{T_h(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_l}{T_h},$$

zoals verwacht.

In figuur 4.8b is een willekeurige, positieve, reversibele kringloop getekend, waarvan de temperaturen liggen tussen T_h en T_l , en de waarden van S tussen S_1 en S_2 . Vergelijk het rendement van deze kringloop η_w nu met die van een carnotkringloop (η_c) met dezelfde T_h en T_l .

Omdat η_c alleen wordt bepaald door T_h en T_l , kiezen we ook voor de carnotkringloop de uiterste waarden S_1 en S_2 voor S . Met de aanduiding van de oppervlakken als in figuur 4.8b geldt:

$$\eta_w = \frac{W}{Q_{\text{toe}}} = \frac{Q_{\text{(tot)}}}{Q_{\text{toe}}} = \frac{A}{A+B+e+f} \leq \frac{A+e+f}{A+B+e+f} \leq \frac{A+e+f+c+d}{A+B+e+f+c+d} = \eta_c$$

Dus: η_c is $\geq \eta$ van iedere reversibele kringloop met dezelfde T_h en T_l .

Combineren we nu de eerste hoofdwet $dQ = dU + pdV$ met de tweede hoofdwet voor een reversibel systeem, dan leidt dit tot:

$$TdS = dU + pdV \quad (\text{eerste} + \text{tweede hoofdwet}) \quad (4.15)$$

Het opmerkelijke is, dat in (4.15) alleen toestandsgrootheden voorkomen. Zijn we in zeker geval alleen geïnteresseerd in de verandering van een grootheid (bijvoorbeeld S) tussen het begin-en eindpunt van een proces, dan kunnen we deze verandering zonder meer met (4.15) berekenen. Immers: de verandering van een toestands-grootheid van een systeem is onafhankelijk van de afgelegde weg.

Willen we *de vergelijking* van een proces met (4.15) beschrijven, dan zullen steeds p en T goed gedefinieerd moeten zijn, m.a.w. het proces moet dan quasistatisch zijn. Vergelijking (4.15) is het uitgangspunt van de thermodynamica; de vele consequenties ervan worden beschreven in hoofdstuk 5.

4.5. Samenvatting en verdere opmerkingen

Eerst een samenvatting van de eigenschappen van carnotkringlopen:

1. De carnotkringloop is de enige reversibele kringloop met slechts twee warmte-reservoirs van constante temperatuur.
2. Het rendement van een reversibele carnotkringloop is onafhankelijk van de werkstof.
3. Alle reversibele carnotkringlopen met dezelfde T_h en T_l hebben hetzelfde rendement: $\eta = 1 - T_l/T_h$.

4. De kringloop van Carnot heeft het hoogste rendement bij gegeven T_h en T_l .
5. Van een irreversibele carnotkringloop is het rendement kleiner dan dat van een overeenkomstige reversibele carnotkringloop: $\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}}$.

Samenvatting van de tweede hoofdwet:

1. De (op experimenten gebaseerde) uitspraken van Kelvin-Planck en Clausius zijn equivalent, en komen o.a. neer op: η is altijd < 1 .
2. $\oint \frac{dQ}{T} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} 0$, ofwel: $dQ \underset{\text{rev}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} TdS$, ofwel: $\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq S_2 - S_1$
3. S is een toestandsgrrootheid, ten gevolge van de *definitie* $dQ = TdS$ (rev) en door het feit dat $\oint dQ/T = 0$ (rev).

De thermodynamische temperatuurschaal

Bij een reversibel carnotproces geldt voor iedere werkstof de carnotvoorwaarde $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$. Op deze relatie is de thermodynamische temperatuurschaal gebaseerd. Door het kiezen van twee standaardtemperaturen $T = 0$ en $T_3 = 273,16$ K (het tripelpunt van water) wordt eerst de grootte van de graad en het nulpunt vastgelegd. Denk vervolgens een carnotkringloop tussen T_3 en een onbekende T , met uitwisseling van meetbare hoeveelheden warmte Q_3 resp. Q . Met de carnotvoorwaarde blijkt dan, dat $T = 273,16 \cdot |Q/Q_3|$.

Dit geldt voor ieder medium, dus ook voor *alle* temperaturen. We zijn dus niet langer gebonden aan het al dan niet bestaan van het ideale gas, waaraan de Avogadro-schaal θ gekoppeld was. Overigens kost het niet al te veel moeite te bewijzen, dat $T = \theta$, voor zover θ bestaat. Dit gebeurt door de eigenschappen van de carnotkringloop voor een ideaal gas toe te passen.

$$S = k \cdot \ln(W)$$

Naar aanleiding van het feit dat voor een geïsoleerd systeem $dS \geq 0$ deed Clausius de volgende uitspraak:

“De energie van het heelal blijft constant, de entropie streeft naar een maximum”.

Waar de eerste hoofdwet niet kan voorspellen in welke richting een proces zal verlopen (puur *energetisch* is alles mogelijk!) doet de tweede hoofdwet dit dus wél. De richting van een proces en de richting van de tijd zijn aan elkaar gekoppeld. Men spreekt wel van “the arrow of time”. Voor tijdmachines en aanverwante apparatuur is in de thermodynamica geen rol weggelegd.

We kunnen de richting waarin een proces verloopt ook nog op een andere manier bekijken, namelijk statistisch. Denk daartoe bijvoorbeeld een vat waarin een groot aantal (zoals N_A) atomen wordt gebracht. De kans dat het eerste atoom in de (bijv.) linker helft wordt waargenomen, is $\frac{1}{2}$. De kans dat een tweede atoom ook in deze

helft terecht komt, is $(\frac{1}{2})^2$. Zo doorredenerend is de kans dat alle N_A atomen tegelijkertijd in één helft zitten, gelijk aan $(\frac{1}{2})^{N_A}$. Dit getal is zo klein, dat we het verschijnsel in de praktijk nooit zullen waarnemen. Staan we nu toe, dat één atoom in de andere helft mag zitten, dan kan dat al op N_A manieren gebeuren. Naarmate er meer atomen in het rechter deel mogen komen, kan dat op steeds meer manieren worden gerealiseerd, en is de kans dus groter om dat waar te nemen. (Dit onder voorwaarde dat alle configuraties dezelfde kans hebben om voor te komen).

Vergelijk dit verschijnsel maar met het werpen van 10 munten. Omdat de 5-5 verdeling op de meeste manieren kan worden gerealiseerd, zien we die ook het meest optreden. Voor een enorm groot aantal deeltjes als N_A (ca. $6 \cdot 10^{23}$) is de waarschijnlijkheidskromme erg scherp gepiekt bij een 0,5–0,5 verdeling. Daardoor zien we in de praktijk nooit iets anders. Een systeem met zoveel deeltjes is, statistisch gezien, dus extreem voorspelbaar. Vandaar ook dat het gedrag van de afzonderlijke atomen er niet toe doet, en dat zo'n systeem met een zeer klein aantal macroscopische parameters nauwkeurig kan worden beschreven.

We zien uit het voorgaande dat we een systeem, ook al was dat eerst niet in evenwicht, uiteindelijk in die toestand zullen aantreffen waarvoor het aantal realiseringmogelijkheden W maximaal is. Maar: ook S gaat spontaan naar zijn maximale waarde toe! Dit leidde Boltzmann ertoe om te postulieren:

$$S = k \cdot \ln(W) \quad (4.16)$$

waarin k een tot dat ogenblik onbekende constante was. In hoofdstuk 8 wordt nader op deze relatie ingegaan; daar wordt het verband gelegd tussen de statistische behandeling en de macroscopische, zoals die in dit boek wordt gevolgd.

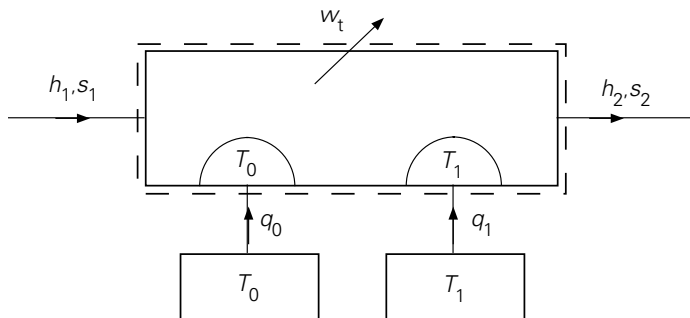
Van de omstandigheid dat in de natuur altijd de meest waarschijnlijke situatie optreedt, zijn talloze voorbeelden te geven, zoals:

- a) Als men een vat heeft met bijv. 5 lagen van 10 knikkers, afwisselend wit en rood, dan zal nooit de originele configuratie terugkeren als men enige tijd geschud heeft.
- b) In een bekertje met koffie zitten erg veel moleculen. Het is in principe denkbaar, dat op zeker ogenblik de ene helft van deze moleculen net een impuls naar boven heeft, en de andere helft een impuls naar beneden (de totale impuls moet behouden zijn!). Het resultaat zou spectaculair zijn, maar we zullen het (helaas?) nooit waarnemen. Om dezelfde reden zal in een eenmaal geroerde kop koffie de scheiding tussen koffie, melk en suiker zonder uitwendig ingrijpen niet plaatsvinden.

4.6. Tweede hoofdwet voor een open systeem

Om de consequenties van de tweede hoofdwet voor het open systeem van figuur 4.9 te vinden, beschouwen we een vaste hoeveelheid materie; dit is het gesloten systeem dat het open systeem wordt ingevoerd, daar een aantal processen ondergaat en tenslotte uit het open systeem wordt afgevoerd.

Deze vaste hoeveelheid materie zal arbeid verrichten, bijvoorbeeld de verplaatsingsarbeid bij binnenkomen of uitgaan of de aan een zuiger of draaiende as beschikbare technische arbeid w_t . Wanneer deze arbeid omkeerbaar en adiabatisch wordt verricht zal de entropie gelijk blijven. Bij onomkeerbaarheden zal de entropie toenemen.



Figuur 4.9. Met stippellijnen is een voorbeeld aangegeven van een stationair open systeem met warmtewisseling en geleverde technische arbeid.

Binnen het open systeem kan ook warmte gewisseld worden. In het voorbeeld van figuur 4.9 is dat ergens in het proces met een reservoir op temperatuur T_0 en op een ander moment tijdens het proces met een reservoir op temperatuur T_1 . Wanneer de materie bij die warmtewisseling een temperatuur heeft gelijk aan die van het reservoir, is de entropieverandering gelijk aan de toegevoerde warmte gedeeld door de bijbehorende absolute temperatuur. Vindt de warmtewisseling niet omkeerbaar plaats dan zal de entropie van het medium hoger worden.

Dit alles leidt voor het in figuur 4.9 gegeven open systeem tot de ongelijkheid

$$s_2 - s_1 - \frac{q_0}{T_0} - \frac{q_1}{T_1} \geq 0 \quad (4.17)$$

Er zijn hier kleine letters gebruikt voor de extensiteitsgrootheden, omdat de beschouwing is gegeven per kg of mol doorstromende massa. Wanneer we een systeem tegenkomen met meerdere in- en uitgangen kan een vergelijkbare redenering worden opgezet, waarbij het handiger is te kijken naar de per tijdseenheid toe- of afgevoerde extensiteitsgrootheid.

4.7. Overzicht hoofdstuk 4

Carnotproces: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0;$

Carnotrendement: $\eta_{\text{carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ voor alle carnotprocessen

Tweede Hoofdwet: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Leftrightarrow \frac{dQ}{T} \leq dS \Leftrightarrow \oint dS = 0$ Kelvin/Planck, Clausius

10

Faseovergangen

10.1. Fase-evenwicht in een heterogeen éénstofsysteem

Beschouw een geïsoleerd systeem van twee fasen van dezelfde stof (component). Stel de aantallen molen van de fasen n_1 en n_2 , hun drukken p_1 respectievelijk p_2 , hun temperaturen T_1 respectievelijk T_2 , hun molaire entropieën s_1 respectievelijk s_2 . De voorwaarde voor stabiel evenwicht is:

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0 \quad (10.1)$$

voor elke virtuele verandering.

Er geldt in deze stabiele evenwichtssituatie:

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 \quad (10.2)$$

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 = \text{constant} \quad (10.3)$$

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = \text{constant}, \quad (10.4)$$

$$n = n_1 + n_2 = \text{constant}. \quad (10.5)$$

Uit (10.3), (10.4) en (10.5) volgen de “nevenvoorwaarden” bij (10.1):

$$\delta U = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta n = 0$$

We beschouwen n_1 , u_1 en v_1 als onafhankelijke veranderlijken; n_2 , u_2 en v_2 zijn dus afhankelijk.

Voor (10.1) kunnen we schrijven:

$$\delta S = n_1 \delta s_1 + n_2 \delta s_2 + s_1 \delta n_1 + s_2 \delta n_2 = 0$$

en met:

$$T_i \delta s_i = \delta u_i + p_i \delta v_i$$

wordt dit:

$$0 = n_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + n_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} + s_1 \delta n_1 + s_2 \delta n_2 \quad (10.6)$$

Uit de nevenvoorwaarde (10.5) volgt:

$$\delta n_1 + \delta n_2 = 0 \rightarrow \delta n_1 = -\delta n_2 \quad (10.7)$$

Uit de nevenvoorwaarde (10.3) volgt:

$$n_1 \delta u_1 + n_2 \delta u_2 + u_1 \delta n_1 + u_2 \delta n_2 = 0$$

wat met (10.7) geeft:

$$n_2 \delta u_2 = -n_1 \delta u_1 + (u_2 - u_1) \delta n_1 \quad (10.8)$$

Analoog vinden we uit (10.4):

$$n_2 \delta v_2 = -n_1 \delta v_1 + (v_2 - v_1) \delta n_1 \quad (10.9)$$

Als we (10.7), (10.8) en (10.9) substitueren in (10.6), is het resultaat:

$$n_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \delta u_1 + n_1 \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] \delta v_1 + \left[\left[s_1 - \frac{u_1 + p_2 v_1}{T_2} \right] - \left[s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{T_2} \right] \right] \delta n_1 = 0 \quad (10.10)$$

Deze uitdrukking moet nul zijn voor *alle onafhankelijke virtuele fluctuaties* δu_1 , δv_1 en δn_1 . Opdat er fase-evenwicht bestaat moet dus *tegelijkertijd* gelden:

a. $1/T_1 - 1/T_2 = 0 \rightarrow T_1 = T_2 = T$:

Er heerst thermisch evenwicht.

b. $p_1/T - p_2/T = 0 \rightarrow p_1 = p_2 = p$:

Er heerst drukevenwicht.

c. $u_1 - Ts_1 + pv_1 = u_2 - Ts_2 + pv_2$:

De molaire gibbsfuncties zijn gelijk.

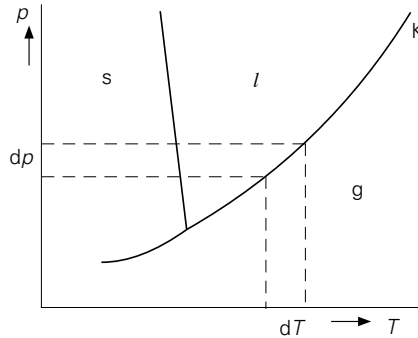
In elke fase van een enkelvoudige stof is de toestand volledig bepaald door twee veranderlijken. Vanwege de eis: $g_1 = g_2$ kiezen we als veranderlijken p en T . Dus:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (10.11)$$

Vergelijking (10.11) is een relatie met twee veranderlijken. Hij stelt dus een lijn voor in het p, T -vlak: de dampdrukkromme, de sublimatielijn, danwel de smeltlijn, alnaargelang de faseovergang die we beschouwen (figuur 10.1).

Hebben we een éénstofsysteem met drie fasen, dan moet gelden:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) = g_3(p, T) \quad (10.12)$$



Figuur 10.1. Een p, T -diagram van een enkelvoudige stof.

Er zijn nu twee variabelen en twee vergelijkingen. Dat betekent:

- De toestand van het systeem is gefixeerd; er heerst een bepaalde druk en een bepaalde temperatuur.
- Er zijn niet meer dan drie fasen van een bepaalde stof tegelijkertijd mogelijk.

Vandaar de naam: *tripelpuntstoestand*. Dat wil niet zeggen dat een bepaalde stof slechts drie fasen kent. In figuur 2.11 zagen we dat bijvoorbeeld H_2O vele fasen kent. Het gaat alleen om de fasen die tegelijkertijd kunnen voorkomen. Dat was ook de reden dat, in het geval van H_2O , de vaste fase IV verdacht was. Het bestaan van die fase zou namelijk vier fasen doen samenkomen.

10.2. De vergelijking van Clausius-Clapeyron

In § 2.4 is de vergelijking van Clapeyron vermeld (vergelijking (2.5)):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (10.13)$$

Deze vergelijking geeft de helling van de lijn die de overgang markeert tussen de fasen 1 en 2 in het p, T -diagram.

Om de vergelijking te vinden gaan we weer uit van een gesloten systeem, waarin de te bestuderen fasen 1 en 2 aanwezig zijn (figuur 10.2). Er geldt dus links:

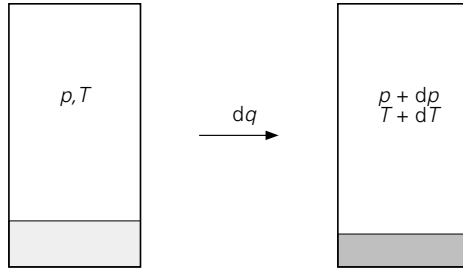
$$g_1 = g_2 \quad (10.14)$$

Voer een infinitesimaal kleine hoeveelheid warmte δq toe. Er ontstaat dan de situatie rechts in figuur 10.2, waarin geldt:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \quad (10.15)$$

Uit de vergelijkingen (10.14) en (10.15) volgt:

$$dg_1 = dg_2$$



Figuur 10.2. Afleiding van de vergelijking van Clausius-Clapeyron.

en dus:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad (10.16)$$

Hieruit is meteen af te leiden:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (10.17)$$

We weten dat de warmte die nodig is om 1 mol van fase 2 naar fase 1 te brengen gelijk is aan:

$$r_{2 \rightarrow 1} = T(s_1 - s_2) \quad (10.18)$$

Nemen we (10.17) en (10.18) samen dan krijgen we dus vergelijking (10.13) weer terug. We hebben in § 2.4 gezien dat voor de overgang (vloeistof of vast) \rightarrow (damp) vergelijking (10.13) herleid kan worden tot de vorm:

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \quad (10.19)$$

die een groter geldigheidsgebied heeft dan men zou verwachten.

Clapeyron vond vergelijking (10.13) experimenteel in 1834. Clausius gaf in 1860 een theoretische afleiding. De vergelijking wordt daarom genoemd de *vergelijking van Clausius-Clapeyron*. De afleiding zoals die hier staat gaat terug op die van Gibbs uit 1876.

10.3. De faseregulering van Gibbs

Door Gibbs is een methode gegeven om uit het aantal componenten, het aantal fasen en het aantal reactievergelijkingen het aantal vrijheidsgraden van een systeem af te leiden. Beschouw een systeem, bestaande uit r componenten en k fasen. Men realiseert zich wat dit laatste inhoudt: gassen zijn onbeperkt mengbaar en er is dus altijd maar één gasfase. Vloeistoffen zijn soms wel, soms niet en vaak beperkt mengbaar. Het aantal vloeistoffasen ligt dus niet a priori vast. Vaste stoffen zijn

meestal niet mengbaar; elke stof, maar ook elke kristalsoort van dezelfde stof is een aparte fase. Daarbij kunnen er ook nog mengkristallen optreden.

Stel het aantal molen van de j -de component in de i -de fase voor door n_j^i $\{i \in (1, 2, \dots, k), j \in (1, 2, \dots, r)\}$. We hebben gezien dat de chemische potentiaal μ en de molaire gibbsfunctie g identiek zijn. Chemische evenwichten beschrijft men met behulp van de chemische potentiaal; we zullen het hier beschouwde fase-evenwicht dus ook beschrijven met de chemische potentiaal. We komen daarmee niet in strijd met de vorige paragrafen. Stel de chemische potentiaal van de j -de component in de i -de fase voor door μ_j^i . Omdat elke component in elke fase kan voorkomen houdt evenwicht in:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^k \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^k \\ &\vdots \\ \mu_r^1 &= \mu_r^2 = \dots = \mu_r^k \end{aligned} \quad (10.19)$$

Dit zijn $r(k - 1)$ vergelijkingen; die beperken het aantal vrijheidsgraden. Hetzelfde doet elke andere vergelijking. De variabelen zijn:

- a. De molfracties x_j^i van elke component j in elke fase i . Deze zijn gegeven door de definitie

$$x_j^i = \frac{n_j^i}{\sum_{j=1}^r n_j^i} \quad (10.20)$$

Uit deze definitie volgt:

$$\sum_{j=1}^r x_j^i = 1 \quad \text{voor elke } i$$

Vergelijking (10.20) geeft dus $k(r - 1)$ variabelen.

- b. De grootheden p en T , omdat $g(\mu)$ daarin uitgedrukt is.

Het aantal vrijheidsgraden, f , is gelijk aan het aantal variabelen, verminderd met het aantal vergelijkingen. We vinden:

$$f = k(r - 1) + 2 - r(k - 1)$$

of:

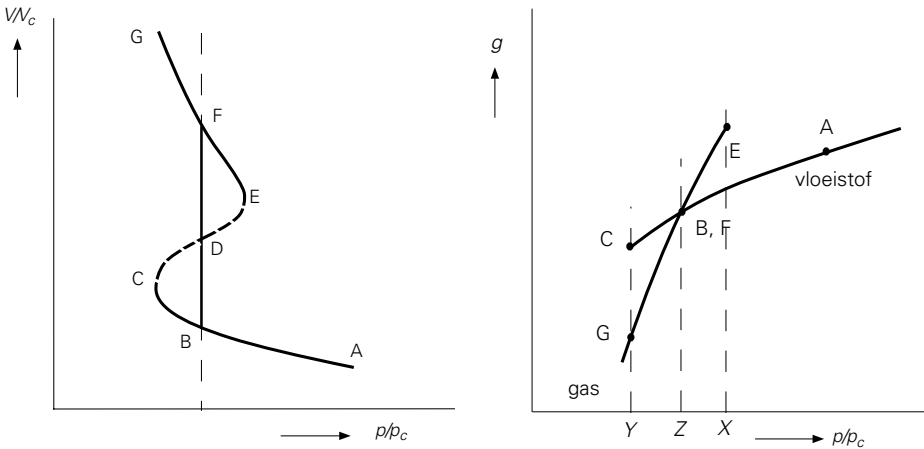
$$f = r - k + 2 \quad (10.21)$$

Deze betrekking is de faseregels van Gibbs (1875)

Treden in het systeem chemische reacties op, dan wordt het aantal relaties groter. Het aantal vrijheidsgraden neemt dan dus af. In zo'n reagerend systeem maakt het ook verschil of de reagerende componenten in willekeurige hoeveelheden aanwezig zijn of dat een aantal componenten er is dankzij de dissociatie van een andere component. In dat laatste geval ligt de verhouding waarin deze componenten aanwezig zijn ook vast; dat geeft een extra betrekking. Een voorbeeld is vraagstuk 10.6 uit de bundel "Vraagstukken Thermodynamica" (W. Buijze, E. Stammers, W.H. Wisman, H.C. Meijer; Delft, 1998).

□ 10.4. Een discontinuïteit in het volume

Zet men in een diagram de molaire gibbsfunctie uit tegen zijn veranderlijken p en T dan ontstaat een oppervlak, het *gibbsoppervlak*. Bij faseovergangen zoals nu behandeld vertoont dit oppervlak $g(p,T)$ onder het kritieke punt een scherpe plooi. We kunnen dit als volgt inzien: In figuur 10.3a is het p,v -diagram van figuur 2.14 nog eens weergegeven voor een willekeurige isotherm met $T < T_k$, maar nu met verwisselde p - en v -assen, en een omgekeerde volgorde van de letters A t/m G. AB is een stabiel, BC een metastabiel stuk van het vloeistofdeel van de isotherm. CDE is instabiel. GF is een stabiel deel van de gas-isotherm, FE is daar een metastabiel stuk van.



(a)

(b)

Figuur 10.3. (a) $v(p)$ bij $T = \text{constant}$; (b) $g(p)$ bij $T = \text{constant}$.

Om de functie $g(p)$ voor de isotherm te bepalen, bedenken we dat $dg = -sdT + vdp$. Hier wordt dit: $dg = vdp$. Dan is:

$$g = \int vdp + g_0 \quad (10.22)$$

waarin g_0 een functie van T is. Voeren we de integratie voor zekere T in gedachten

uit vanaf punt A, dus om te beginnen met *afnemende* p (zie figuur 10.3b), dan wordt g eerst gestaag kleiner tot punt C. Daar houdt de vloeistoffase op. Het instabiele stuk CDE (hier niet getekend) zou dan een vergroting van g geven (p neemt nu toe). Vanaf E wordt g weer kleiner, maar in een ander tempo. In het “punt” BF snijden de gaskromme en de vloeistofkromme elkaar. Het resultaat is kwalitatief weergegeven in figuur 10.3b.

Over het $g(p)$ diagram van figuur 10.3b zijn nog twee opmerkingen te maken:

1. Voor een punt met $p/p_c = X$ moet g , vanwege de vaste waarden van p en T , minimaal zijn. Dat is hier het geval voor de vloeistoffase. Bij $p/p_c = Y$ daarentegen ligt de waarde van de gasfase lager. Daar is de gasfase dus stabiel.
2. De helling $(\partial g/\partial p)_T$ van de kromme is gelijk aan het molaire volume v . Het verschil in helling van de stukken GB en FA weerspiegelt dus het verschil in molair volume van de twee fasen. Bij $p/p_c = Z$ treedt een *mathematische* discontinuïteit van v op. Figuur 10.3a laat zien dat het proces, fysisch gezien, gelukkig niet discontinu is: in het overgangstraject vindt verdamping (of condensatie) plaats.

Het bovenstaande wordt ook wel algemener als volgt uitgedrukt:

Als de eerste afgeleiden van g bij zekere T en p discontinu zijn maar g zelf continu, dan ondergaat de stof daar een *eerste-orde faseovergang*.

Uit figuur 10.3a kan ook de “stelling van Maxwell” worden afgeleid: Uit $dg = -sdT + vdp$ volgt voor het isotherme pad BCDEFDB:

$$\oint dg = \oint vdp = 0 \quad (10.23)$$

De tweede kringintegraal is gelijk aan de algebraïsche som van de oppervlakken DEFD en BCDB. Uit (10.23) volgt dat die som nul moet zijn, d.w.z. dat deze oppervlakken gelijk zijn.

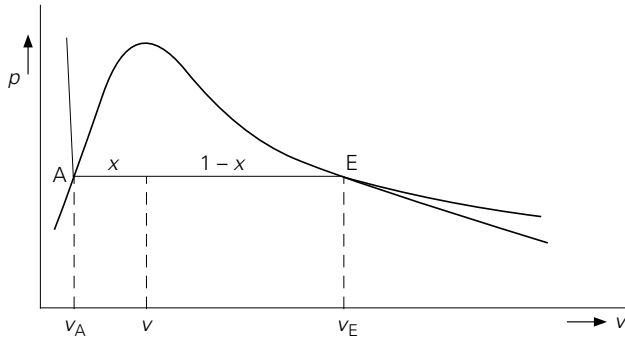
De redenering van Maxwell zelf luidde: Er is een kringproces BCDEFDB met constante temperatuur. Bij dit proces kan geen netto arbeid zijn verricht (wij denken hier aan de regel van Kelvin-Planck!). De geleverde arbeid ($= 0$) wordt weergegeven door het verschil tussen de oppervlakken DEFD en BCDB. Deze moeten dus aan elkaar gelijk zijn.

Beschouw nogmaals een faseovergang, nu uitgaande van figuur 10.4. Veronderstel dat een fractie x in de gasfase is en dus een fractie $(1 - x)$ in de gecondenseerde fase (bijvoorbeeld vloeistof). Het molaire volume van de vloeistof is v_A , het molaire volume van het gas is v_E . Het gemiddelde molaire volume van het systeem is dan:

$$v = xv_E + (1 - x)v_A = v_a + x(v_E - v_A) \quad (10.24)$$

Met $v_A = v_l$ en $v_E = v_g$ kunnen we de vergelijking (10.24) ook schrijven als:

$$v = xv_g + (1-x)v_l = v_l + x(v_g - v_l) \quad (10.25)$$



Figuur 10.4. De "hefboomregel".

De vergelijking (10.25) wordt vaak geschreven in de vorm:

$$\frac{v - v_l}{v - v_g} = -\frac{x}{1-x} \quad (10.26)$$

In deze vorm heet de vergelijking de *hefboomregel*. Later (§ 13.2) zullen we een algemene vorm van deze regel tegenkomen. In het geval van overgangen vloeistof (*l*) of vast (*s*) naar damp (*g*) is het molaire volume van de eerste twee fasen, v_l respectievelijk v_s , veel kleiner dan dat van de dampfase. Verwaarlozen we daarom in vergelijking (10.26) v_l dan kunnen we schrijven:

$$\frac{v}{v - v_g} = -\frac{x}{1-x} \quad (10.27)$$

■ 10.5. Een discontinuïteit in de entropie

We weten:

$$dg = -s dT + v dp$$

Als we in een driedimensionale g, p, T -ruimte een oppervlak snijden met een vlak $p = \text{constant}$, dan krijgen we een snijlijn waarvan de helling voldoet aan

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad (10.28)$$

In zo'n g, T -vlak is een faseovergang samengetrokken tot een punt; vergelijk figuur 10.3b en daarin het punt (BF). De overgangswarmte is, behalve in het kritieke punt, niet nul en omdat $s_E - s_A = r/T$ verandert de entropie bij een faseovergang sprongsgewijs van waarde. Dat betekent dat mathematisch gezien ook de entropie een discontinuïteit vertoont bij een faseovergang. Evenals in de vorige paragraaf weten

we dat fysisch gezien deze discontinuïteit niet optreedt, omdat zo'n faseovergang geleidelijk, dus gespreid in de tijd, plaats vindt.

In § 10.4 is het begrip eerste-orde faseovergang geïntroduceerd. Een classificatie van faseovergangen is het eerst gemaakt door Ehrenfest¹. Een eerste-orde faseovergang is in zijn schema een faseovergang waarbij de gibbsfunctie g continu is, maar de eerste afgeleiden $(\partial g/\partial T)_p = -s$ en $(\partial g/\partial p)_T = v$ discontinu (zie figuur 10.3). We zagen dat in deze groep de ons bekende faseovergangen vallen. Een tweede-orde faseovergang is in dit model een faseovergang waarbij g en de eerste afgeleiden van g continu zijn, maar de tweede afgeleiden discontinu. Derde- en hogere-orde faseovergangen worden dan op analoge manier gedefinieerd.

We weten:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (10.29)$$

en

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = -v\kappa_T \quad (10.30)$$

Tweede-orde faseovergangen worden in dit schema dus gekenmerkt door discontinuïteiten in c_p en κ_T . Dat zulke discontinuïteiten echt voorkomen, is te zien in figuur 10.5, waar de sprong in de soortelijke warmte van het metaalachtige element vanadium te zien is bij de overgang van de normale naar de supergeleidende fase bij 5,1 K. In de normale toestand (te bereiken door een extern veld op te zetten) verdwijnt deze sprong.

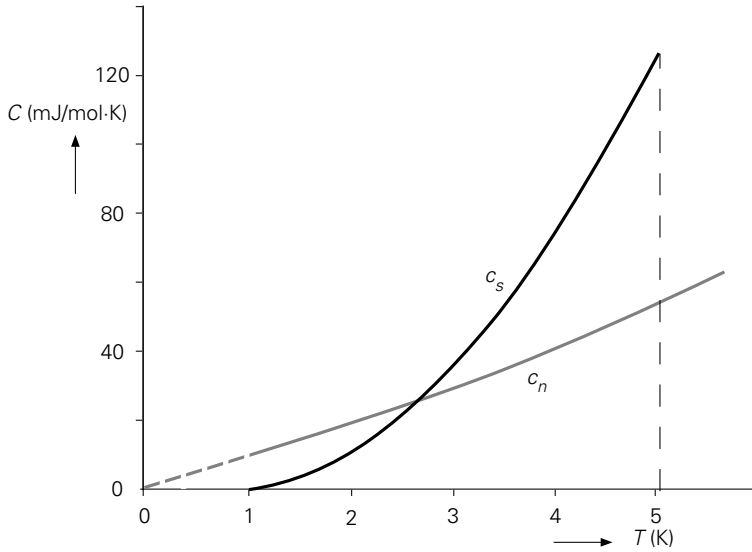
Verdere bijdragen tot de theorie van de faseovergangen zijn o.a. geleverd door Tisza, maar vooral door Landau². Deze laatste ontwikkelde een theorie voor tweede-orde faseovergangen waarbij de vrije energie F (of soms de vrije enthalpie G) in een klein temperatuurgebied rond de overgangstemperatuur T_c wordt ontwikkeld in een machtreeks van een zogenoemde ordeparameter Φ :

$$F = F_c + \lambda\Phi + \alpha\Phi^2 + \gamma\Phi^3 + \frac{1}{2}\beta\Phi^4 \quad (10.31)$$

De fysische betekenis van Φ hangt af van het beschouwde systeem. Voorbeeld: voor een magnetisch systeem is $\Phi = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$, d.i. het relatieve overschot van magnetische momenten in een zekere richting. Bij de ordening stijgt Φ van 0 (geen ordening) tot 1 (volledige ordening). Dezelfde parameter blijkt ook in het geval van chemische evenwichten een goed hulpmiddel te zijn.

¹ Paul Ehrenfest (Oostenrijk, sinds 1922 Nederland) (1880 – 1933)

² Lev Davidovitsj Landau (U.S.S.R.) (1908 – 1968), Nobelprijs 1962



Figuur 10.5. De soortelijke warmte van vanadium in de normale (c_n) en de supergeleidende toestand (c_s) rond de kritieke temperatuur van 5,1 K (W.S. Carak et al, Phys. Rev. 102 (1956) 656).

10.6. Overzicht hoofdstuk 10

Vergelijking van Clausius-Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{r_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)}$

Fase-evenwicht als: $T_1 = T_2 \wedge p_1 = p_2 \wedge g_1 = g_2$

Faseregel van Gibbs: $f = r - k + 2$