

# Warmteleer

Bij het eerstejaars college aan de  
Radboud Universiteit Nijmegen

Sijbrand de Jong  
Radboud Universiteit Nijmegen/NIKHEF  
Toernooiveld 1  
6525 ED Nijmegen  
email: [sijbrand@hef.ru.nl](mailto:sijbrand@hef.ru.nl)

27 januari 2008



# Inhoudsopgave

|   |           |
|---|-----------|
| Voorwoord   | iii       |
| <b>1</b> Temperatuur en zo                                    | <b>5</b>  |
| <b>2</b> Eerste hoofdwet van de thermodynamica                | <b>7</b>  |
| 2.1 Wiskundig intermezzo: totale differentiaal                | 7         |
| 2.2 Padafhankelijke integralen                                | 9         |
| 2.3 Behoud van mechanische energie en arbeid                  | 10        |
| 2.4 Totale en inwendige energie                               | 10        |
| 2.5 Inwendige energie en temperatuur van een ideaal gas       | 11        |
| 2.6 Arbeid  | 12        |
| 2.7 Warmte  | 13        |
| 2.8 Eerste hoofdwet van de thermodynamica                     | 13        |
| 2.9 Toepassingen van de eerste hoofdwet van de Thermodynamica | 14        |
| 2.10 Mechanismen van warmteoverdracht                         | 14        |
| 2.11 Een adiabatisch proces voor een ideaal gas               | 14        |
| 2.12 Een opmerking over reeks-onwikkeling                     | 16        |
| 2.13 Het $pV$ -diagram  | 16        |
| <b>3</b> Warmtecapaciteit en de 2 <sup>e</sup> hoofdwet       | <b>19</b> |
| 3.1 Enthalpie   | 19        |
| 3.2 Warmte capaciteit en soortelijke warmte                   | 20        |
| 3.3 Equivalente formuleringen van de eerste hoofdwet          | 21        |
| 3.4 De tweede hoofdwet van de thermodynamica                  | 22        |
| 3.5 Koelmachines  | 23        |
| 3.6 Reversibele en irreversibele processen                    | 24        |
| 3.7 Carnot cyclus   | 24        |
| <b>4</b> Entropie   | <b>27</b> |
| 4.1 De wet van Clausius                                       | 27        |
| 4.2 Entropie  | 28        |
| 4.3 Entropie en irreversibele processen                       | 29        |
| 4.4 Entropie en de eerste hoofdwet                            | 29        |
| 4.5 Entropie en de tweede hoofdwet                            | 30        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.6      | De energievergelijking van Helmholtz . . . . .                | 30        |
| <b>5</b> | <b>Kinetische gastheorie</b>                                  | <b>33</b> |
| 5.1      | Het moleculaire model van een ideaal gas . . . . .            | 33        |
| 5.2      | Molaire soortelijke warmte . . . . .                          | 33        |
| 5.3      | Equipartitiewet . . . . .                                     | 33        |
| 5.4      | Boltzmann verdeling . . . . .                                 | 33        |
| 5.5      | Maxwell-Boltzmann verdeling . . . . .                         | 33        |
| <b>6</b> | <b>Statistische interpretatie van entropie</b>                | <b>39</b> |
| <b>7</b> | <b>Praktische systemen</b>                                    | <b>47</b> |
| 7.1      | Faseovergangen . . . . .                                      | 47        |
| 7.2      | Van der Waals gas . . . . .                                   | 47        |
| 7.3      | fasediagram . . . . .   | 49        |
| 7.4      | Verbrandingsmotor . . . . .                                   | 50        |
| 7.4.1    | Peltier element en thermokoppel . . . . .                     | 50        |
| 7.5      | Eén dimensionale systemen: de staaf en het elastiek . . . . . | 51        |
| <b>8</b> | <b>Straling</b>   | <b>55</b> |
| 8.1      | De wet van Stefan-Boltzmann . . . . .                         | 55        |
| 8.2      | De Rayleigh-Jeans wet . . . . .                               | 57        |
| 8.3      | De stralingswet van Planck . . . . .                          | 59        |

# Voorwoord

Dit is de tweede versie van de syllabus bij het college warmteleer in het eerste jaar van de opleiding natuur- en sterrenkunde aan de Radboud Universiteit Nijmegen. Deze cursus beoogt de cursist vertrouwd te maken met de nulde tot en met de tweede hoofdwet van de thermodynamica. Tevens wordt een allereerste introductie gegeven in de quantisatie van natuurkundige systemen via de foton hypothese van Planck, iets dat op tamelijk natuurlijke wijze uit de thermodynamica volgt.

De stof beslaat in principe hoofdstuk 19 t/m 22 van het boek *Physics for Scientists and Engineers with modern physics* van Serway en Jewett [1]. Deze syllabus bevat uitbreiding van dit materiaal en met name afleidingen van een aantal formules en uitdrukkingen die in Serway zonder bewijs worden geponeerd. De syllabus is expliciet bedoeld om naast Serway te gebruiken en bevat derhalve niet alle stof, maar verwijst vaak naar Serway voor de kernstof.

De warmteleer kan zowel vanuit het macroscopische standpunt van de thermodynamica worden beschouwd als vanuit het microscopisch standpunt van de statistische fysica. In dit college zal op een schetsmatige wijze beide standpunten worden beschouwd en de verbinding tussen de twee standpunten zal worden geschetst. De thermodynamica heeft met zijn axiomatische opbouw als kenmerk dat de substantie van het onderliggende systeem nauwelijks een rol speelt en de microscopische structuur van de beschouwde materie dus ook niet hoeft te worden gekend. Dit maakt de thermodynamica een zeer algemeen toepasbare theorie. Dit is de kracht waar de thermodynamica zijn schoonheid als theorie aan ontleent. Het nadeel is dat een thermodynamische beschrijving geen inzicht geeft in de microscopische eigenschappen van de materie die wordt beschouwd. In de statistische fysica wordt het gedrag van materie afgeleid uit het gedrag van de deeltjes (moleculen) die het systeem samenstellen. De verbinding tussen de statistische fysica en de thermodynamica wordt gegeven door de toestandsvergelijking, die het beschouwde systeem beschrijft in termen van vrije macroscopische variabelen. In een aantal gevallen kan de toestandsvergelijking worden afgeleid uit de statistische fysica. De thermodynamica doet voorspellingen over het gedrag van het systeem op basis van de toestandsvergelijking.

Dit college is een eerste in een serie colleges in de Bachelorsopleiding. Op deze inleiding zal met name verder worden geborduurd in het tweedejaars college Thermodynamica en in het derdejaars college Statistische Fysica.

Sijbrand de Jong, 25 oktober 2005.



# Hoofdstuk 1

## Temperatuur en zo

De stof van de eerste week beslaat hoofdstuk 19 uit Serway en Jewett, 6<sup>e</sup> editie [1].  
Aan de orde komen:

- De nulde hoofdwet van de thermodynamica:  
*Als twee lichamen elk dezelfde temperatuur hebben als een derde lichaam, dan hebben die twee lichamen ook dezelfde temperatuur.*
- Twee ijkpunten voor de temperatuurschaal
- Lineaire inter- en extrapolatie van de twee temperatuur ijkpunten met behulp van lineaire uitzetting van een vaste stof of vloeistof.
- $pT$  relatie en de thermodynamische temperatuur (Kelvin)
- $pV$  diagram en wet van Boyle
- $VT$  diagram en wet van Gay-Lussac
- definitie van mol, molair gewicht en getal van Avogadro
- Wet van Boyle-Gay-Lussac:  $pV = nRT$
- Constante van Boltzmann
- Definitie van isotherm, isobaar, isochoor en adiabatisch

## Opgaven

1.1: Opgave 19.54(a) en (b) uit Serway 6th edition. (Niet (c) en (d)).

A bimetallic strip is made of two ribbons of dissimilar metals bonded together. (a) First assume the strip is originally straight. As they are heated, the metal with the greater average coefficient of expansion expands more than the other, forcing the strip into an arc, with the outer radius having a greater circumference (Fig. P19.54a). Derive an expression for the angle of bending  $\theta$  as a function of the initial length of the strips, their average coefficients of linear expansion, the change in temperature, and the separation of the centers of the strips ( $\Delta r = r_2 - r_1$ ). (b) Show that the angle of bending decreases to zero when  $\Delta T$  decreases to zero and also when the two average coefficients of expansion become equal.

1.2: Opgave 19.66 uit Serway 6th edition.

A sample of dry air that has a mass of 100.00 g, collected at sea level, is analyzed and found to consist of the following gases:

- nitrogen ( $\text{N}_2$ ) = 75.52 g
- oxygen ( $\text{O}_2$ ) = 23.15 g
- argon (Ar) = 1.28 g
- carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) = 0.05 g

plus trace amounts of neon, helium, methane, and other gases. (a) Calculate the partial pressure (see Problem 65) of each gas when the pressure is  $1.013 \times 10^5$  Pa.

(b) Determine the volume occupied by the 100 g sample at a temperature of  $15.00^\circ\text{C}$  and a pressure of 1.00 atm. What is the density of air for these conditions ?

(c) What is the effective molar mass of the air sample ?

(The *partial pressure* is the pressure for a component in a gas that would result if only that component would occupy the relevant volume.)

1.3: Opgave 19.68 uit Serway 6th edition.

A cylinder that has a 40.0 cm radius and is 50.0 cm deep is filled with air at  $20.0^\circ\text{C}$  and 1.00 atm (Fig. P19.68a). A 20.0 kg piston is now lowered into the cylinder, compressing the air trapped inside (Fig. P19.68b). Finally, a 75.0 kg man stands on the piston, further compressing the air, which remains at  $20.0^\circ\text{C}$  (Fig. P19.68c).

(a) How far down ( $\Delta h$ ) does the piston move when the man steps onto it ?

(b) To what temperature should the gas be heated to raise the piston and man back to the position the piston had before the man stepped onto it,  $h_i$ .



# Hoofdstuk 2

## Eerste hoofdwet van de thermodynamica

### 2.1 Wiskundig intermezzo: totale differentiaal

Als we een functie  $y(x)$  gegeven hebben die afhangt van de variabele  $x$ , dan is de differentiaal van  $y$  gedefinieerd als:

$$dy = y'(x)dx, \quad (2.1)$$

waarbij  $y'(x)$  de afgeleide is van  $y$  naar  $x$ . Als we de differentiaal integreren tussen twee punten, in dit geval twee grenzen van een interval, dan krijgen we:

$$\int_A^B dy = y(B) - y(A). \quad (2.2)$$

Beschouwen we nu een functie die van twee variabelen afhangt:

$$z = z(x, y), \quad (2.3)$$

dan wordt de differentiaal van  $z$ :

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x}dx + \frac{\partial z}{\partial y}dy. \quad (2.4)$$

Hier hebben we de partiële afgeleide ingevoerd:

$$\frac{\partial z}{\partial x}, \quad (2.5)$$

die uitgerekend wordt door  $z$  naar  $x$  te differentiëren, waarbij alle andere variabelen (in dit geval alleen  $y$ ) als constanten worden beschouwd.

We kunnen ons nu afvragen of elke uitdrukking:

$$dz = V(x, y)dx + W(x, y)dy, \quad (2.6)$$

met  $V(x, y)$  and  $W(x, y)$  functies van  $x$  en  $y$ , een *totale differentiaal* is, dat wil zeggen dat er een functie  $z(x, y)$  bestaat die bij  $dz$  hoort. Dit blijkt niet altijd het geval te zijn. Een noodzakelijke en voldoende voorwaarde om  $dz$  een totale differentiaal te laten zijn is:

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial W}{\partial x} \quad (2.7)$$

Als aan deze voorwaarde wordt voldaan dan kunnen we voor de integraal over een willekeurig pad van het punt  $A (x_A, y_A)$  naar  $B (x_B, y_B)$  schrijven:

$$\int_A^B dz = z(x_B, y_B) - z(x_A, y_A). \quad (2.8)$$

In het bijzonder volgt dan dat als we gesloten pad doorlopen dat in  $A$  begint en weer in  $A$  eindigt dat altijd oplevert:

$$\oint dz = z(x_A, y_A) - z(x_A, y_A) = 0, \quad (2.9)$$

en het wordt dan ook irrelevant om het punt  $A$  nog te specificeren, omdat de kringintegraal voor alle punten  $A$  van begin en eind hetzelfde oplevert, namelijk nul.

In het geval geldt:

$$\frac{\partial V}{\partial y} \neq \frac{\partial W}{\partial x} \quad (2.10)$$

voor

$$dz = V(x, y)dx + W(x, y)dy, \quad (2.11)$$

is  $dz$  geen totale differentiaal. We schrijven dit dan anders:

$$\bar{d}z = V(x, y)dx + W(x, y)dy, \quad (2.12)$$

dus met een streepje door de  $d$ , en we noemen het ook anders, namelijk *diminutief*. Dit is een infinitesimaal klein beetje  $z$ , maar geen (totale) differentiaal.

In het algemeen is het pad dat wordt gekozen van  $A$  naar  $B$  voor de integraal van de diminutief:

$$\int_A^B \bar{d}z \quad (2.13)$$

bepalend voor de uitkomst. In het bijzonder geldt niet dat de kringintegraal altijd nul is. in het algemeen zal bij een diminutief een kringintegraal een antwoord opleveren dat ongelijk aan nul is.

Schrijven we bijvoorbeeld de ideale gaswet voor  $n$  mol gas met de druk  $p$  als functie van het volume  $V$  en de temperatuur  $T$ :

$$dp = -\frac{nRT}{V^2}dV + \frac{nR}{V}dT \quad (2.14)$$

## 2.2 Padafhankelijke integralen

Als voorbeeld van een ‘diminutief’ nemen we een grootheid  $A$ , waarvan de verandering wordt gegeven in termen van twee variabelen  $x$  en  $y$ , als volgt:

$$\bar{d}A = x^\alpha y^\beta dx + cx^\gamma y^\delta dy . \quad (2.15)$$

Hier zijn  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  en  $c$  constanten. We bekijken nu de totale verandering van  $A$  als  $(x, y)$  varieert van  $(x_0, y_0)$  tot  $(x_1, y_1)$ , via twee verschillende paden.

Het eerste pad begint bij  $(x_0, y_0)$  en loopt via constante  $y$ -waarde tot  $(x_1, y_0)$  en dan via constante  $x$ -waarde naar  $(x_1, y_1)$ . De totale integraal over dit pad is dan

$$\begin{aligned} \int_1 \bar{d}A &= \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_0)} x^\alpha y^\beta dx + \int_{(x_1, y_0)}^{(x_1, y_1)} cx^\gamma y^\delta dy \\ &= \frac{y_0^\beta}{1 + \alpha} (x_1^{1+\alpha} - x_0^{1+\alpha}) + \frac{cx_1^\gamma}{1 + \delta} (y_1^{1+\delta} - y_0^{1+\delta}) . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Het tweede pad loopt van  $(x_0, y_0)$  via constante  $x$ -waarde tot  $(x_0, y_1)$  en dan via constante  $y$ -waarde naar  $(x_1, y_1)$ . De totale integraal over dit tweede pad is dan

$$\begin{aligned} \int_2 \bar{d}A &= \int_{(x_0, y_0)}^{(x_0, y_1)} cx^\gamma y^\delta dy + \int_{(x_0, y_1)}^{(x_1, y_1)} x^\alpha y^\beta dx \\ &= \frac{y_1^\beta}{1 + \alpha} (x_1^{1+\alpha} - x_0^{1+\alpha}) + \frac{cx_0^\gamma}{1 + \delta} (y_1^{1+\delta} - y_0^{1+\delta}) . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Het is duidelijk dat deze twee integralen in het algemeen *niet* hetzelfde zijn. Laten we nu eens eisen dat ze *wel* hetzelfde zijn, en wel voor willekeurige  $(x_1, y_1)$ : dan moeten we voldoen aan

$$\beta = 1 + \delta \quad , \quad \gamma = 1 + \alpha \quad , \quad c = \frac{1 + \delta}{1 + \alpha} . \quad (2.18)$$

In dat geval vinden we dat de twee integralen precies gelijk zijn:

$$\int_1 \bar{d}A = \int_2 \bar{d}A . \quad (2.19)$$

We kunnen dit als volgt interpreteren: definieer

$$f(x, y) = \frac{1}{1 + \alpha} x^{1+\alpha} y^{1+\delta} ; \quad (2.20)$$

dan kunnen we schrijven

$$\bar{d}A = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) dx + \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) dy , \quad (2.21)$$

en daarmee is

$$dA = df(x, y) , \quad (2.22)$$

dat wil zeggen, een totale differentiaal. Gewoonlijk zullen we een functie  $F$  van  $x$  en  $y$  wel kunnen schrijven als

$$F(x, y) = \sum_{n_x \geq 0} \sum_{n_y \geq 0} c_{n_x, n_y} x^{n_x} y^{n_y} , \quad (2.23)$$

voor zekere constanten  $c_{n_x, n_y}$ , zodat het bovenstaande geldt voor meer algemene functies (bedenk dat integratie van een som van termen de som van de afzonderlijke integralen is!). We zien dat het resultaat van een verandering van  $A$  ten gevolge van verandering van  $x$  en  $y$  alleen pad-onafhankelijk is onder speciale omstandigheden.

## 2.3 Behoud van mechanische energie en arbeid

Uit het college mechanica is bekend dat de wet van behoud van energie geldt voor conservatieve krachten. Dit zijn krachten waarvoor de arbeid die moet worden verricht in een kringproces gelijk is aan nul.

Nu zijn er ook niet-conservatieve krachten, waarvan wrijving er een is. Wat we nu gevoelsmatig al weten is dat de energie die in de wrijving gaat zitten over het algemeen voelbaar wordt als warmte. Wrijf over een oppervlak en het wordt warm. Laten we kijken hoe dat met een thermodynamisch systeem zit.

## 2.4 Totale en inwendige energie

We bekijken een aantal deeltjes gelabeld met index  $i$ . Elk deeltje heeft massa  $m_i$  en snelheid  $\vec{v}_i$ . Voorlopig laten we interactie tussen de deeltjes even buiten beschouwing. De totale (kinetische) energie is dan

$$E_{tot,kin} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 . \quad (2.24)$$

Het zwaartepunt van het systeem van deeltjes heeft de snelheid

$$\vec{V} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \vec{v}_i , \quad M = \sum_i m_i . \quad (2.25)$$

We definiëren de snelheid van elk deeltje *ten opzichte van*/ het zwaartepunt als  $\vec{w}_i$ :

$$\vec{v}_i = \vec{V} + \vec{w}_i . \quad (2.26)$$

Het is gemakkelijk na te gaan dat

$$\sum_i m_i \vec{w}_i = 0 . \quad (2.27)$$

De totale kinetische energie is nu te schrijven als

$$\begin{aligned}
 E_{tot,kin} &= \sum_i \frac{1}{2} m_i (\vec{V}^2 + 2\vec{V} \cdot \vec{w}_i + \vec{w}_i^2) \\
 &= \frac{1}{2} M \vec{V}^2 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{w}_i^2 \\
 &\equiv E_{tot,zw} + E_{tot,inw} \quad ,
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

waar we de totale kinetische energie hebben gesplitst in een ‘zwaartepunts’-energie,

$$E_{tot,zws} = \frac{1}{2} M \vec{V}^2 \quad , \tag{2.29}$$

en een ‘inwendige’ kinetische energie,

$$E_{tot,inw} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{w}_i^2 \quad . \tag{2.30}$$

Het moge duidelijk zijn dat de ‘inwendige’ eigenschappen van het systeem niet kunnen afhangen van  $E_{tot,zw}$  omdat deze afhangt van de beweging van de *waarnemer* ten opzichte van het systeem. De thermodynamische eigenschappen van het systeem kunnen dus alleen afhangen van  $E_{tot,inw}$ . Dit verklaart de definitie van ‘inwendige energie’ als de energie als gemeten door een waarnemer *die in rust is* ten opzichte van het systeem.

Als er een interactie tussen de deeltjes is zal die in het algemeen alleen afhangen van de relatieve posities (en eventueel snelheden) van de deeltjes tov elkaar, en dus onafhankelijk zijn van de beweging van de waarnemer: dit geldt ook voor eventuele *interne* energie van de afzonderlijke deeltjes, bijvoorbeeld door rotatie en vibratie van de atomen waaruit elk molecuul is opgebouwd.

## 2.5 Inwendige energie en temperatuur van een ideaal gas

Een ideaal gas wordt geacht opgebouwd te zijn uit punt-deeltjes zonder enige inwendige structuur, die ook onderling geen interactie hebben. De *enige* inwendige energie is dan de kinetische energie van de bewegende deeltjes. Een heel goed voorbeeld is bijvoorbeeld heliumgas bij lage druk. Bekijken we de ideale-gaswet:

$$pV = nRT \quad , \tag{2.31}$$

dan zien we dat de *enige* grootheden met de dimensie ‘energie’, die in aanmerking komen om iets met de inwendige energie van doen te hebben, de combinaties  $PV$  en  $RT$  zijn: en deze zijn in feite equivalent vanwege de ideale-gaswet. We kunnen dus aannemen dat voor de totale inwendige energie  $E$  van het ideale gas moet gelden

$$E = CnRT \quad , \tag{2.32}$$

waarbij  $C$  een constant (dimensieloos) getal is. De factor  $n$  moet er wel in staan omdat een verandering van het *aantal* deeltjes is het gas natuurlijk een verandering van de totale opgeslagen energie moet inhouden.

In de kinetische gastheorie zal bewezen worden dat  $C = 3/2$ , maar voor de volgende beschouwing is dat niet zo belangrijk.

## 2.6 Arbeid

Beschouw een hoeveelheid gas in een cylinder met zuiger, zodat het volume is te variëren. Als de zuiger in de cylinder van positie verandert wordt op het gas een arbeid verricht van:

$$W = - \int F dx = - \int p O dx = - \int p dV, \quad (2.33)$$

waarbij  $O$  het oppervlak van de cylinder is.

Beschouwen we nu een isotherm proces voor een ideaal gas, waarbij het volume van  $V_1$  naar  $V_2$  verandert, dan krijgen we:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right). \quad (2.34)$$

Als we dezelfde volumeverandering beschouwen voor een isobaar proces dan krijgen we:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = p(V_1 - V_2). \quad (2.35)$$

Deze antwoorden zijn niet hetzelfde en het hangt dus van de manier waarop je van  $V_1$  naar  $V_2$  gaat wat de arbeid is die op het gas wordt verricht. Met andere woorden, arbeid is een diminutief:

$$dW = -p dV. \quad (2.36)$$

Omdat  $dV$  wel een totale differentiaal is, is

$$\frac{dW}{p} = -dV \quad (2.37)$$

dat ook. Dus vermenigvuldigen van  $dW$  met  $1/p$  levert weer een totale differentiaal. Een dergelijk factor die zorgt dat de diminutief een totale differentiaal wordt heet een integrerende factor.

Arbeid heeft dezelfde dimensie als energie, namelijk de Joule (J).

## 2.7 Warmte

Uit de nulde hoofdwet hadden we al een begrip warmte ingevoerd. Warmte is dat wat wordt overgedragen als twee lichamen van verschillende temperatuur met elkaar in thermisch contact staan. Conventioneel is het om warmte positief nemen als het door het systeem wordt opgenomen.

Voor een systeem waarvan de inwendige energie niet verandert, geldt dat als er een arbeid  $\delta W$  op wordt verricht de warmtetoename wordt gegeven door:

$$\delta Q = -\delta W, \quad (2.38)$$

als we de warmte ook als eenheid de Joule (J) geven. Automatisch zien we daaruit dat warmte ook een diminutief is, net als arbeid. Warmte kunnen we zien als een vorm van interne energie van een systeem.

## 2.8 Eerste hoofdwet van de thermodynamica

De eerste hoofdwet van de thermodynamica luidt:

*De energie,  $E$ , van een thermodynamisch systeem is een toestandsgrootheid. Er geldt:*

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad (2.39)$$

*waarbij  $\delta Q > 0$  correspondeert met warmte toevoeren aan het systeem en  $\delta W > 0$  betekent dat er arbeid op het systeem wordt verricht.*<sup>1</sup>

Uit de formule van de eerste hoofdwet volgt meteen:

$$\oint dE = \oint \delta Q + \oint \delta W = 0. \quad (2.40)$$

Hetgeen dan dus betekent dat:

$$\oint \delta Q = -\oint \delta W, \quad (2.41)$$

waarbij de kringintegralen wel over dezelfde kring moeten gaan natuurlijk.

Dit betekent dat een cyclisch systeem geen arbeid kan leveren tenzij er warmte aan wordt toegevoerd. Dit betekent dat een perpetuum mobile van de eerste soort, dat wil zeggen een machine waaruit onbeperkt energie is te tappen zonder er energie in te stoppen, onmogelijk is.

Voor een adiabatisch proces,  $\delta Q = 0$ , is de arbeid wel onafhankelijk van het pad dat tussen twee toestanden wordt doorlopen, immers in dat geval:

$$\int_A^B \delta W = \int_A^B dE = E_B - E_A. \quad (2.42)$$

---

<sup>1</sup>Dit is de definitie zoals die in Serway [1] wordt gebruikt en ook in het tweedejaars college Thermodynamica. In sommige boeken en in de syllabus van mijn voorganger die dit college gaf, Prof. Vertogen, wordt het teken van  $\delta W$  net andersom gedefinieerd. Dit is een conventie en mits systematisch toegepast altijd correct.

Voor een systeem dat geen arbeid verricht of ontvangt geldt iets dergelijks. In dat geval is de hoeveelheid warmte die wordt uitgewisseld bij de overgang tussen twee toestanden onafhankelijk van het doorlopen pad.

## 2.9 Toepassingen van de eerste hoofdwet van de Thermodynamica

In sectie 20.6 van Serway [1] staan voorbeelden van beschouwingen van de eerste hoofdwet van de thermodynamica voor isobare, isochore, isotherme en adiabatise processen.

## 2.10 Mechanismen van warmteoverdracht

In sectie 20.7 van Serway staat in het eerste gedeelte een uiteenzetting over warmtegeleiding. Dit werkt ongeveer net zo als de wet van Ohm voor electriciteit.

## 2.11 Een adiabatise proces voor een ideaal gas

We gaan een ideaal gas manipuleren. We beginnen met een volume  $V_0$  en een druk  $P_0$ , dus bij een temperatuur  $T_0 = P_0 V_0 / nR$ . We proberen een adiabatise proces te verwezenlijken, dat wil zeggen, een proces zonder netto warmte-uitwisseling met de omgeving.

Als eerste stap gaan we dit gas *isotherm* samenpersen tot een volume  $V_1$  kleiner dan  $V_0$ . De arbeid die hierbij verricht wordt is

$$W = nRT_0 \log(V_0/V_1) ; \quad (2.43)$$

deze gaat het systeem *in*. Omdat het proces bij constane  $T$  plaatsvindt moet de totale inwendige energie  $E$  gelijk blijven en gaat dus een hoeveelheid warmte

$$Q = nRT_0 \log(V_0/V_1) \quad (2.44)$$

het systeem *uit*. Als tweede stap stoppen we deze warmte weer terug in het gas, maar nu *isochoor*. Dit warmt het gas op tot een hogere temperatuur  $T_1$ . Omdat de verandering van  $E$  nu helemaal uit de toegevoerde warmte komt, vinden we

$$CnR(T_1 - T_0) = nRT_0 \log(V_0/V_1) \Rightarrow C(T_1 - T_0) = T_0 \log(V_0/V_1) . \quad (2.45)$$

We hebben nu netto geen warmte-uitwisseling met de omgeving.

We bekijken nu een alternatief: we verwarmen eerste het gas *isochoor* tot temperatuur  $T_1$ , en voeren dan de warmte af door het gas *isotherm* samen te persen. De toegevoerde energie is nu

$$\Delta E = CnR(T_1 - T_0) , \quad (2.46)$$



dus de toegevoegde warmte is

$$Q = CnR(T_0 - T_1) . \quad (2.47)$$

Nu gaan we het gas isotherm samenpersen, bij temperatuur  $T_1$  totdat precies dit bedrag aan warmte weer is afgevoerd. Het volume na deze samenpersing,  $V_2$ , moet dan voldoen aan

$$C(T_1 - T_0) = T_1 \log(V_0/V_2) , \quad (2.48)$$

omdat de verrichte arbeid (het systeem *in!*) de afgevoerde warmte precies compenseert in een isotherm proces. We vinden dus

$$T_0 \log(V_0/V_1) = T_1 \log(V_0/V_2) ; \quad (2.49)$$

en omdat  $T_1 > T_0$  hebben we  $V_2 > V_1$ : het eindresultaat in het  $(P, V)$  diagram hangt af van de afgelegde weg!

Merk op dat als we, in de tweede weg, het gas nog verder samenpersen tot  $V_1$ , er extra warmte vrijkomt. Als we nu dus het gas weer isochoor laten afkoelen tot  $T_0$ , en isotherm expanderen tot  $V_0$ , we een hele cyclus hebben afgelegd waarbij *netto* warmte is vrijgekomen, ten koste van de arbeid geleverd door de compressie  $V_2 \rightarrow V_1$ : we hebben een verwarming geconstrueerd! Als we de cyclus in omgekeerde richting doorlopen, hebben we een machine, die warmte omzet in geleverde arbeid.

Onze poging een adiabatisch proces te vinden is dubbelzinnig omdat het resultaat afhangt van het afgelegde pad. Echter, als we aannemen dat de veranderingen in temperatuur en volume relatief klein zijn:

$$V_1 = V_0(1 - \delta_1) , \quad V_2 = V_0(1 - \delta_2) , \quad T_1 = T_0(1 + \delta_T) , \quad (2.50)$$

waarbij alle  $\delta$ 's klein zijn, kunnen we schrijven

$$C\delta_T = -\log(1 - \delta_1) , \quad C\delta_T = -(1 + \delta_T) \log(1 - \delta_2) . \quad (2.51)$$

waaruit na wat rekenwerk (zie volgende paragraaf) volgt dat

$$\delta_2 = \delta_1 - \frac{1}{C}(\delta_1)^2 + (\text{hogere-orde termen}) : \quad (2.52)$$

het verschil tussen  $V_2$  en  $V_1$  neemt veel sneller af dan  $V_0 - V_1$ .

Dit stelt ons in staat een *ondubbelzinnig* adiabatisch proces te construeren: we maken infinitesimaal kleine stapjes waarin afwisselend isotherm wordt gecomprimeerd, en dan isochoor wordt verwarmd. Omdat er opwarming plaatsvindt loopt dit proces in het  $(P, V)$  diagram natuurlijk steiler dan een isotherm. Om de preciese vorm te vinden bekijken we de temperatuur-variatie onder deze twee infinitesimale stapjes: als we  $V$  isotherm verminderen tot  $V + dV$  (merk op:  $dV$  is negatief hier!) en dan de temperatuur isochoor zien oplopen van  $T$  tot  $T + dT$ , moet op grond van (2.45) gelden

$$CdT/T = -dV/V \quad (2.53)$$

als  $dV$  (en daarmee  $dT$ ) infinitesimaal klein zijn. Deze differentiaalvergelijking laat zich gemakkelijk oplossen: we vinden

$$T \propto V^{-1/C} \quad (2.54)$$

en daarmee, via de ideale-gaswet:

$$P(V) \propto V^{-1-1/C} . \quad (2.55)$$

Dit is inderdaad steiler dan een isotherm, waarvoor  $P \propto 1/V$ .

## 2.12 Een opmerking over reeks-onwikkeling

Bekijk de oneindige reeks

$$S = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + \dots . \quad (2.56)$$

Dan is

$$xS = x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + \dots . \quad (2.57)$$

Trekken we dit van elkaar af dan vinden we

$$S - xS = (1 - x)S = 1 \quad \Rightarrow \quad S = \frac{1}{1 - x} , \quad (2.58)$$

waarbij we meteen zien dat dit alleen goed lukt als  $x$  niet te veel van 0 verschilt, dat wil zeggen dat  $|x| < 1$ . We hebben dus

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \quad (2.59)$$

Als we dit integreren over  $x$  van 0 tot  $\delta$ , vinden we

$$-\log(1 - \delta) = \delta + \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{1}{3}\delta^3 + \frac{1}{4}\delta^4 + \dots \quad (2.60)$$

Deze resultaten zijn genoeg om de bovengenoemde relatie tussen  $\delta_1$ ,  $\delta_T$ , en  $\delta_2$  te checken.

## 2.13 Het $pV$ -diagram

Het  $pV$ -diagram geeft onmiddellijk de arbeid als de oppervlakte in het diagram. Met dit diagram is dan ook makkelijk te zien dat de arbeid die wordt verricht om van een toestand  $(p_1, V_1)$  naar een toestand  $(p_2, V_2)$  te komen, dat wil zeggen, de oppervlak onder de curve van het punt  $(p_1, V_1)$  naar het punt  $(p_2, V_2)$ , afhangt van hoe het proces verloopt, dus van de vorm van de curve.

Het is met een  $pV$ -diagram ook makkelijk te zien dat er processen zijn waarvoor de arbeid niet nul is terwijl ze toch op hetzelfde punt uitkomen waar ze ook gestart zijn, namelijk gesloten curves die een oppervlak omsluiten dat niet nul is in het  $pV$ -diagram. Dergelijke processen heten kringprocessen.

## Opgaven

2.1: Opgave 20.27 uit Serway 6th edition.

One mole of an ideal gas is heated slowly so that it goes from the  $pV$  state  $(p_i, V_i)$  to  $(3p_i, 3V_i)$  in such a way that the pressure is directly proportional to the volume.

(a) How much work is done on the gas in the process ?

(b) How is the temperature of the gas related to its volume during the process ?

2.2: Opgave 20.45 uit Serway 6th edition.

A power transistor is a solid-state electronic device. Assume that energy entering the device at the rate of 1.50 W by electrical transmission causes the internal energy of the device to increase. The surface area of the transistor is so small that it tends to overheat. To prevent overheating, the transistor is attached to a larger metal heat sink with fins. The temperature of the heat sink remains constant at 35.0°C under steady-state conditions. The transistor is electrically insulated from the heat sink by a rectangular sheet of mica measuring 8.25 mm by 6.25 mm, and 0.0852 mm thick. The thermal conductivity of mica is equal to 0.0753 W/(m °C). What is the operating temperature of the transistor ?

2.3: Opgave 20.53 uit Serway 6th edition.

A 75.0 kg cross country skier moves across the snow (Fig. P20.53). The coefficient of friction between the skis and the snow is 0.200. Assume that all the snow beneath his skis is at 0°C and that all the internal energy generated by friction is added to the snow, which sticks to his skis until it melts. How far would he have to ski to melt 1.00 kg of snow ?

2.4: Opgave 20.58 uit Serway 6th edition.

One mole of ideal gas is contained in a cylinder with a movable piston. The initial pressure, volume, and temperature are  $p_i$ ,  $V_i$  and  $T_i$ , respectively. Find the work done on the gas for the following processes and show each process in a  $pV$ -diagram:

(a) An isobaric compression in which the final volume is half the initial volume.

(b) An isothermal compression in which the final pressure is four times the initial pressure.

(c) An isovolumetric process in which the final pressure is three times the initial pressure.



# Hoofdstuk 3

## Warmtecapaciteit en de 2<sup>e</sup> hoofdwet

### 3.1 Enthalpie

De eerste hoofdwet:

$$\bar{d}Q = dE + p dV \quad (3.1)$$

is om te schrijven tot:

$$\bar{d}Q = dH - V dp \quad (3.2)$$

als we de toestandsfunctie

$$H = E + pV, \quad (3.3)$$

die *enthalpie* heet, invoeren.

Enthalpie is een nuttig begrip als we isobare processen beschouwen, zoals in de praktijk (bij “open” systemen) vaak het geval is.

Beschouw gas dat van vat 1 naar vat 2 stroomt, waarbij de doorgang van vat 1 naar vat 2 een nauwe opening is, zodat gas van druk  $p_1$  in vat 1 na door de verbinding naar vat 2 te zijn gestroomd een druk  $p_2 < p_1$  heeft. Dit is het experiment van Joule en Thomson (1852-1862). Om het gas door de opening te persen wordt op vat 1 arbeid verricht die de druk constant houdt en het volume verkleint. De druk in vat 2 wordt op  $p_2$  gehouden door het gas arbeid te laten verrichten ter vergroting van het volume. We beginnen met een volume  $V_1$  voor vat 1 en verkleinen dat tot nul, terwijl we in vat 2 met nul volume beginnen en aan het eind volume  $V_2$  hebben gekregen. Het geheel is zo opgesteld dat geen warmte met de omgeving kan worden uitgewisseld. Totaal wordt aan het systeem een arbeid geleverd:

$$\bar{d}W = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (3.4)$$

Omdat geen warmte met de omgeving wordt uitgewisseld:

$$\bar{d}Q = 0, \quad (3.5)$$

geldt voor de energie:

$$E_2 - E_1 = \int dE = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (3.6)$$

Voor de enthalpie betekent dat:

$$H_1 = E_1 + p_1V_1 = E_2 + p_2V_2 = H_2, \quad (3.7)$$

en dus is de enthalpie hetzelfde voor de toestand met het gas in vat 1 en de toestand met het gas in vat 2.

## 3.2 Warmte capaciteit en soortelijke warmte

De warmtecapaciteit wordt gegeven door de hoeveelheid warmte die nodig is om de temperatuur met een bepaalde hoeveelheid te laten stijgen:

$$C = \frac{\bar{d}Q}{dT}. \quad (3.8)$$

Nu hangt  $C$  niet alleen af van de temperatuur, maar kan ook afhangen van de andere toestandsvariabelen, zoals druk en volume. We kunnen nu de warmtecapaciteit bij constante druk en constant volume definiëren als:

$$C_p = \left( \frac{\bar{d}Q}{dT} \right)_p, \quad C_V = \left( \frac{\bar{d}Q}{dT} \right)_V, \quad (3.9)$$

waarbij de onderindex  $p$  of  $V$  aangeeft dat constante druk of volume wordt bedoeld. De warmtecapaciteit per hoeveelheid massa wordt de soortelijke warmte genoemd:

$$c_p = \frac{C_p}{m}, \quad c_V = \frac{C_V}{m}, \quad (3.10)$$

waarbij de kleine letter  $c$  wordt gebruikt voor de soortelijke warmte.

Als we nu naar de eerste hoofdwet kijken, dan kunnen we afleiden dat:

$$\bar{d}Q = dE + pdV = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.11)$$

Beschouwen we een constant volume ( $dV = 0$ ), dan zien we dat:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (3.12)$$

Bij constante druk geldt voor de enthalpie:

$$\bar{d}Q = dH - Vdp, \quad (3.13)$$

waaruit volgt dat:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.14)$$

De relatie tussen  $C_p$  en  $C_V$  kan worden afgeleid door in:

$$\mathrm{d}Q = C_V \mathrm{d}T + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \mathrm{d}V. \quad (3.15)$$

voor  $\mathrm{d}V$  te substitueren:

$$\mathrm{d}V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}T + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p, \quad (3.16)$$

zodat na wat uitwerking volgt:

$$\mathrm{d}Q = \left( C_V + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) \mathrm{d}T + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p. \quad (3.17)$$

Nemen we nu constante druk, dan krijgen we:

$$C_p = \left( \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \right)_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.18)$$

Als de inwendige energie alleen van de temperatuur van het systeem afhangt, zoals vaak (maar niet altijd) het geval is, en dus  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$ , dan geldt:

$$C_p = C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.19)$$

Voor een ideaal gas is de partiële afgeleide  $(\partial V / \partial T)_p$  verder makkelijk te berekenen uit de wet van Boyle-Gay-Lussac,  $V = nRT/p$ .

### 3.3 Equivalente formuleringen van de eerste hoofdwet

Een homogeen enkelvoudig systeem is te beschrijven met drie parameters  $p$ ,  $V$  en  $T$ . Deze drie parameters zijn aan elkaar gerelateerd en voor een systeem in evenwicht zijn er twee vrij te kiezen, waarna de derde vastligt. Welke twee parameters we vrij kiezen is arbitrair. Er zijn nu drie mogelijke formuleringen van de eerste hoofdwet van de themodynamica mogelijk:

1.  $V$  en  $T$  zijn onafhankelijk,
2.  $p$  en  $T$  zijn onafhankelijk en
3.  $p$  en  $V$  zijn onafhankelijk.

In het geval dat  $V$  en  $T$  onafhankelijke vrije parameters zijn hebben we al gezien dat:

$$\mathrm{d}Q = C_V \mathrm{d}T + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \mathrm{d}V. \quad (3.20)$$

In het tweede geval,  $p$  en  $T$  zijn onafhankelijke parameters, schrijven we voor de warmte (we beginnen met de formulering in termen van enthalpie, omdat daar geen term met  $dV$  in voorkomt):

$$\bar{d}Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V dp, \quad (3.21)$$

die met behulp van:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (3.22)$$

te schrijven is als:

$$\bar{d}Q = C_p dT + \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp, \quad (3.23)$$

De derde formulering krijgen we door de variatie van de temperatuur in termen van druk en volume te beschrijven:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (3.24)$$

We kunnen dit dan zowel in de eerste als in de tweede formulering substitueren, zodat voor  $p$  en  $V$  als onafhankelijke variabelen volgt:

$$\bar{d}Q = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left[ C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (3.25)$$

$$= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left[ C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp. \quad (3.26)$$

Nemen we de eenvoudigste versie van elk van de differentiële stukken, dan krijgen we:

$$\bar{d}Q = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV. \quad (3.27)$$

### 3.4 De tweede hoofdwet van de thermodynamica

In het voorafgaande hebben we de eerste hoofdwet van de thermodynamica gezien: het behoud van energie. Daarbij speelden de begrippen *interne energie*, *arbeid* en *warmte*. In een kringproces wordt de interne energie van een systeem niet veranderd, immers het keert telkens terug in dezelfde toestand, of met andere woorden energie is een totale differentiaal en dus een toestandsgröotheid. In een kringproces kan wel continue warmte worden gecreëerd of opgenomen en arbeid wordt geleverd door of aan het systeem. In die gevallen wordt altijd arbeid omgezet in warmte of warmte in arbeid.

Het blijkt nu dat arbeid en warmte niet zonder meer telkens in elkaar kunnen worden omgezet, maar dat er een natuurlijke richting is waarbij de omzetting van arbeid naar warmte beter gaat dan van warmte naar arbeid. Arbeid en warmte worden daarom ook wel eens



energie van de eerste, respectievelijk de tweede soort genoemd, waarbij energie van de tweede soort, warmte, minder “waard” is als energie van de eerste soort, arbeid.

De tweede hoofdwet van de thermodynamica beschrijft dit fenomeen en heeft een aantal equivalente formuleringen. De eerste formulering staat bekend als het postulaat van Clausius: *De overgang van warmte van lagere naar hogere temperatuur kan nooit het enige resultaat zijn van een toestandsverandering die een systeem ondergaat.*

Een equivalente formulering is:

*Warmte gaat niet vanzelf van een lagere naar een hogere temperatuur.*

Dit past natuurlijk goed bij een observatie die we al bij de nulde hoofdwet hebben gemaakt, namelijk dat warmte van warm naar koud stroomt.

Een tweede formulering is die waaraan de namen van Kelvin en Planck zijn verbonden:

*Het is onmogelijk om warmte volledig in arbeid om te zetten met behulp van een kringproces.*

Ook dit Kelvin-Planck postulaat heeft equivalente formuleringen:

*Het is onmogelijk om warmte aan een warmtereservoir te onttrekken en geheel in arbeid om te zetten zonder verder wat te veranderen.*

Dat de formuleringen van Clausius en Kelvin-Planck equivalent zijn kan worden gezien door naar een kringproces te kijken. Stel we hebben een koelmachine die een hoeveelheid warmte  $Q_1$  onttrekt aan een warmtereservoir met temperatuur  $T_l$  en volledig afgeeft aan een warmtereservoir met een hogere temperatuur  $T_h$  zonder daarbij arbeid te leveren of op te nemen. Dit proces is in strijd met de formulering van de tweede hoofdwet volgens Clausius. Vervolgens kunnen we een hoeveelheid arbeid  $W$  laten verrichten door uit het reservoir met temperatuur  $T_h$  door een hoeveelheid warmte  $Q_2$  te onttrekken en een hoeveelheid warmte  $Q_1$  aan het reservoir met temperatuur  $T_l$  toe te voegen. Uit de eerste hoofdwet volgt dat geldt:

$$Q_2 = Q_1 + W. \quad (3.28)$$

Nu wordt er dus een hoeveelheid warmte  $Q_2 - Q_1$  volledig omgezet in arbeid, waarbij netto alleen maar warmte wordt getapt uit het reservoir met de hoge temperatuur. Dat kan niet volgens Kelvin-Planck. Vervolgens kunnen we de redenering omdraaien: Uit ongeldigheid van de formulering van Clausius volgt dat die van Kelvin-Planck ongeldig is, zodat als Kelvin-Planck correct is Clausius dat ook wel moet zijn. Een analoge constructie is mogelijk die laat zien dat als Clausius correct is Kelvin-Planck dat ook is.

Nog een andere formulering van de tweede hoofdwet is die van Ostwald die zegt dat een perituum mobile van de tweede soort onmogelijk is. Dat wil zeggen dat het onmogelijk is een kringproces te maken dat voortdurend arbeid levert onder afkoeling van één enkel warmtereservoir zonder dat er andere warmtereservoirs bij betrokken zijn.

Met andere woorden: is arbeid eenmaal omgezet in warmte, dan kan het nooit helemaal worden teruggewonnen als arbeid. De nuttigheid van energie in de vorm van arbeid (de waarde) is dus groter dan dezelfde energie in de vorm van warmte.

## 3.5 Koelmachines

Sectie 22.2 uit Serway [1].

### 3.6 Reversibele en irreversibele processen

Een reversibel proces is een toestandsverandering die ook in omgekeerde richting kan worden doorlopen. Met “in omgekeerde richting” bedoelen we dat als een systeem langs een pad in een diagram van toestandsvariabelen die het systeem geheel vastleggen doorloopt datzelfde pad ook weer in de tegengestelde richting kan worden doorlopen, zodat we op hetzelfde punt terugkomen.

Een voorbeeld is gegeven in het vorige hoofdstuk voor het adiabatisch proces van een ideaal gas, waarbij is laten zien dat in het  $pV$ -diagram dat de toestand van een ideaal gas geheel vastlegt en dat het adiabatische pad in twee richtingen is te volgen als de volume en temperatuurstepjes maar klein genoeg zijn en het systeem telkens na een klein stapje weer in thermisch evenwicht wordt gebracht. Dat het niet uitmaakt hoe we infinitesimale kleine stapjes in de ene richting uitvoeren geeft aan dat we eenzelfde stapje ook op een willekeurige manier de andere kant op kunnen maken, waarbij we slechts oneindig weinig van het pad van thermisch evenwicht afwijken.

Een proces dat niet reversibel is heet irreversibel. Alle processen in de praktijk zijn irreversibel, sommige echter bijna reversibel.

### 3.7 Carnot cyclus

Sectie 22.4 uit Serway [1].

Bewijs van de stelling van Carnot:

*Van alle warmtemachines die werken bij dezelfde twee warmtereservoirs van constante temperatuur  $T_1$  en  $T_2$  heeft de Carnot-motor het grootste rendement.*

Een warmtemotor neemt  $Q_1$  aan warmte op, levert arbeid  $W$  en geeft warmte  $Q_2$  af. Het rendement is gedefinieerd als de geleverde arbeid gedeeld door de opgenomen warmte:  $\eta = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$ .

Neem twee warmtereservoirs op constante temperatuur  $T_1$  en  $T_2$  en laat daar een Carnot-motor en een concurrent tussen lopen. We laten de Carnot-motor als koelmachine werken, dat kan want het proces is reversibel. Gebruik nu de arbeid die de concurrerende motor levert om de Carnot-koelmachine aan te drijven en stel de Carnot-koelmachine zo af dat precies de geleverde arbeid door de concurrent wordt opgenomen. Dat kunnen we doen door de plaats van de adiabatische compressie en expansie te verleggen, de isothermen zijn gegeven door de temperaturen van de reservoirs. De Carnot-motor transporteert nu een hoeveelheid warmte  $Q_c$  van het koude naar het warme reservoir. De concurrerende motor transporteert  $Q_x$  van het warme naar het koude reservoir. De tweede hoofdwet zegt dat er netto geen warmte kan stromen van het koude naar het warme reservoir. Dus  $Q_c \leq Q_x$ . Omdat de hoeveelheid arbeid afgestaan en opgenomen hetzelfde was geregeld geldt dan voor de rendementen:

$$\eta_x = W/Q_x \leq W/Q_c = \eta_c. \quad (3.29)$$

Dus de alternatieve warmtemotor heeft een rendement kleiner of gelijk aan die van de Carnot-motor.

De precieze werking van de Carnot-motor is onbelangrijk, want de efficiëntie wordt alleen bepaald door de temperatuur van de reservoirs.

Dat is in te zien doordat er alleen warmte wordt uitgewisseld langs de isothermen. In die gevallen is de temperatuur constant en dus ook de inwendige energie en moet dus gelden

$$\int_{V_1}^{V_2} \bar{d}Q = \int_{V_1}^{V_2} \bar{d}W = nRT \log(V_2/V_1) \quad (3.30)$$

en dus

$$Q_c = nRT_c \log(V_2/V_1) \quad \text{en} \quad Q_h = nRT_h \log(V_4/V_3). \quad (3.31)$$

De integratiegrenzen voor het volume zijn verschillend voor de integralen langs de twee verschillende isothermen, maar de volumeverhouding  $V_2/V_1 = V_4/V_3$ . Dat is in te zien omdat de volumes  $V_1$  en  $V_3$  door een adiabaat aan elkaar worden gerelateerd die geeft dat  $p_1 V_1^\gamma = p_3 V_3^\gamma$ , waarbij  $\gamma$  voor een ideaal gas bijvoorbeeld gegeven wordt door  $\gamma = 1 + 1/C$ , als  $C$  de constante is in de uitdrukking voor de energie in de temperatuur  $E = CnRT$ . Analogie geldt natuurlijk voor de andere adiabaat  $p_2 V_2^\gamma = p_4 V_4^\gamma$ . Verder geeft de ideale gaswet langs elk van de isothermen:  $p_1/p_2 = V_2/V_1$  en  $p_3/p_4 = V_4/V_3$ . Nemen we de verhouding  $(V_1/V_2)^{\gamma-1} = p_1 V_1^\gamma / p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma / p_4 V_4^\gamma = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$  en dus  $V_1/V_2 = V_3/V_4$ . Terug naar formule 3.31 krijgen we dan:

$$\frac{|Q_h|}{|Q_c|} = \frac{nRT_h \log(V_4/V_3)}{nRT_c \log(V_2/V_1)} = \frac{nRT_h \log(V_2/V_1)}{nRT_c \log(V_2/V_1)} = \frac{T_h}{T_c}. \quad (3.32)$$

(Zie ook formule 22.5 in Serway [1].)

Uit deze formule volgt onmiddellijk de wet van Carnot-Clausius:

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h}, \quad (3.33)$$

waarbij het subscript  $c$  koud aangeeft en  $h$  warm. We kunnen nu weer een absolute temperatuurschaal invoeren. Neem een Carnot-proces, bijvoorbeeld bij een vaste druk van 1 atmosfeer. Beschouw nu twee reservoirs, waarvan de een smeltend ijs is en de ander kokend water (dit zijn beiden processen waarbij de temperatuur mooi constant blijft, zelfs als warmte wordt opgenomen of afgegeven zullen we later zien.) Het smeltend ijs heeft temperatuur  $T_{\text{ijs}}$  en het kokend water  $T_k$ . De verhouding tussen de warmte onttrokken aan het kokend water en afgegeven aan het smeltend ijs wordt dan experimenteel gevonden als:

$$\frac{Q_k}{Q_{\text{ijs}}} = 1.3661. \quad (3.34)$$

Definieren we het temperatuurverschil tussen smeltend ijs en kokend water als:

$$T_k - T_{\text{ijs}} = 100^\circ, \quad (3.35)$$

dan volgt automatisch dat:

$$T_{\text{ijs}} = 273^\circ 15, \quad (3.36)$$

$$T_k = 373^\circ 15. \quad (3.37)$$

Dit blijkt dezelfde absolute temperatuurschaal op te leveren als die door de nuldruk of het nulvolume van het ideale gas wordt bepaald.

## Opgaven

3.1: Opgave 20.10 uit Serway 6th edition.

A 3.00 g copper penny at 25.0°C drops from a height of 50.0 m to the ground.

(a) If 60.0% of the change in potential energy goes into increasing the internal energy, what is its final temperature ?

(b) Does the results you obtained in (a) depend on the mass of the penny ? Explain.

3.2: Opgave 20.39 uit Serway 6th edition.

A 2.00 mol sample of helium gas initially at 300 K and 0.400 atm is compressed isothermally to 1.20 atm. Assuming the behaviour of helium to be that of an ideal gas, find (a) the final volume of the gas, (b) the work done by the gas, and (c) the energy transferred by heat.

3.3: Opgave 20.69 uit Serway 6th edition.

An ideal gas is carried through a thermodynamic cycle consisting of two isobaric and two isothermal processes, as shown in Figure F20.39. Show that the net work done in the entire cycle is given by the equation:

$$W_{\text{net}} = p_1(V_2 - V_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

3.4: Laat zien dat voor de soortelijke warmte van een mol ideaal gas geldt:

$$C_p - C_V = R = 8.31 \text{ J/mol/K}.$$

# Hoofdstuk 4

## Entropie

### 4.1 De wet van Clausius

In het vorige hoofdstuk hadden we al gezien dat voor een Carnot proces geldt:

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}. \quad (4.1)$$

We hadden ook gezien dat alle reversibele warmtemotoren die werken tussen twee temperaturen dezelfde efficiëntie hebben als het Carnot proces en dat alle andere processen tussen de twee temperaturen een efficiëntie hebben die lager ligt. In het algemeen blijkt dus te gelden voor een proces dat warmte uitwisselt bij twee temperaturen ( $Q_1$  bij  $T_1$  en  $Q_2$  bij  $T_2$ ):

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{reversibel}} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.2)$$

waarbij  $T_1 > T_2$ . Dus geldt dat als we de warmte die toegevoegd wordt aan het systeem positief nemen:

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (4.3)$$

Door een proces te benaderen met een oneindig aantal infinitesimale Carnot cycli kan worden aangetoond dat in het algemeen voor elk kringproces geldt:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (4.4)$$

terwijl voor reversibele processen het gelijkteken geldt:

$$\oint_{\text{reversibel}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (4.5)$$

De laatste twee vergelijkingen staan samen bekend als de wet van Clausius.

## 4.2 Entropie

Volgens de eerste hoofdwet wordt een reversibele toestandsverandering beschreven door:

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (4.6)$$

Voor een *ideaal gas* is makkelijk te zien dat  $\delta Q$  geen totale differentiaal is, omdat:

$$\frac{\partial}{\partial V} C_V = 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} p = \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V} = \frac{nR}{V}. \quad (4.7)$$

Als we nu  $\delta Q$  door  $T$  delen dan krijgen we:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV \quad (4.8)$$

en wordt duidelijk dat  $\delta Q/T$  voor het *ideale gas* wel een totale differentiaal is, omdat:

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T} = 0 = \frac{\partial}{\partial T} \frac{nR}{V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T}. \quad (4.9)$$

Deze totale differentiaal correspondeert met een toestandsgrootte die we entropie noemen en is gedefinieerd als:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.10)$$

In het algemeen geldt nu met behulp van de wet van Clausius voor een *reversibel* kringproces:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.11)$$

Hieruit volgt dat als we twee toestanden, 1 en 2, beschouwen en twee willekeurige, maar reversibele, paden van toestand 1 naar toestand 2, noem ze  $A$  en  $B$ , moet gelden dat:

$$\int_{1, \text{pad A}}^2 dS + \int_{2, \text{pad B}}^1 dS = \oint_{\text{reversibel}} dS = 0 \Rightarrow \int_{1, \text{pad A}}^2 dS = \int_{1, \text{pad B}}^2 dS \quad (4.12)$$

Dus hangt waarde van de integraal niet van het pad af, zolang het pad reversibel is. De integraal kan dan alleen afhangen van de waarde van  $S$  in de punten 1 en 2, en dus:

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (4.13)$$

We kunnen nu ook in het algemeen zien dat er voor elk systeem adiabatische processen mogelijk zijn. Dat was niet helemaal duidelijk, omdat warmte niet een totale differentiaal is en dus geen toestandsgrootte. Echter,  $S$  is wel een toestandsgrootte en we kunnen een systeem altijd bij constante  $S$  beschouwen. Er volgt dan automatisch:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Leftrightarrow \delta Q = 0. \quad (4.14)$$

Dit heet een isentropisch proces. Dus een reversibel adiabatisch en een isentropisch proces zijn hetzelfde.

Als twee toestanden van ongelijke entropie door een adiabatisch proces zijn verbonden, zijn er altijd vele (irreversibele) adiabatische processen mogelijk die de toestanden in elkaar overvoeren. Tussen twee toestanden met dezelfde entropie is er één uniek, reversibel adiabatisch proces dat de twee toestanden verbindt.

### 4.3 Entropie en irreversibele processen

De entropie  $S$  is een toestandsvariabele. In het geval van een reversibel proces geldt (per definitie !):

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4.15)$$

In het algemene, irreversibele geval hoeft dit niet te gelden, maar blijft de entropie  $S$  een toestandsgrootheid.

Voor een algemeen, niet reversibel proces geldt de wet van Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (4.16)$$

Als we nu deze uitdrukking van de kringintegraal gebruiken om zowel via een irreversibel proces van 1 naar 2 te komen als met een reversibel proces terug van 2 naar 1, dan geldt:

$$\int_{1 \text{ irreversibel}}^2 \frac{dQ}{T} \leq \int_{1 \text{ reversibel}}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1 \text{ reversibel}}^2 dS = S_2 - S_1. \quad (4.17)$$

Dus in het algemeen:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (4.18)$$

waarbij  $dS$  vast ligt, maar  $dQ/T$  alles kan zijn  $\leq dS$ .

### 4.4 Entropie en de eerste hoofdwet

Voor een reversibel proces kunnen we zowel schrijven dat:

$$dW = -pdV, \quad (4.19)$$

als dat:

$$dQ = TdS. \quad (4.20)$$

Dus voor de eerste hoofdwet bij reversibele processen geldt:

$$dE = TdS - pdV. \quad (4.21)$$

In deze vergelijking staan alleen nog maar toestandsgrootheden. Daarom volgt onmiddellijk dat de vergelijking algemeen geldt, onafhankelijk van het gekozen pad tussen twee toestanden. In het bijzonder geldt de eerste hoofdwet in deze vorm ook voor irreversibele processen.

Afzonderlijk geldt niet dat  $dQ = TdS$ , maar dat  $dQ \leq TdS$ . Dus in het algemeen moet dan ook gelden dat  $dW \geq -pdV$ , omdat in ieder geval altijd geldt  $dQ + dW = TdS - pdV$ .

## 4.5 Entropie en de tweede hoofdwet

Voor een gesloten systeem dat evalueert van een toestand  $A$  naar een toestand  $B$  geldt:

$$\int_A^B dS \geq \int_A^B d\frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (4.22)$$

omdat een gesloten systeem geen warmteuitwisseling heeft met de omgeving,  $\delta Q = 0$ .

Dit geeft aanleiding tot de volgende formulering van de tweede hoofdwet van de thermodynamica:

*Ieder thermodynamisch systeem heeft een toestandsgrrootheid entropie,  $S$ , die gegeven wordt door  $\int \delta Q/T$  van de ene toestand naar de andere via een reversibel pad.*

*De entropie van een gesloten systeem neemt nooit af.*

Bij alle realistische processen neemt de entropie altijd alleen maar toe. Deze formulering van de tweede hoofdwet volgt uit de relatie van Clausius, die weer volgt uit de andere formuleringen van de tweede hoofdwet.

Omdat entropie nooit afneemt kan energie die de vorm van entropie heeft aangenomen nooit meer worden teruggewonnen in (nuttige) arbeid. Dat betekent dat het niet mogelijk is om warmte exclusief om te zetten in arbeid, en dus volgt uit de bovenstaande formulering van de tweede hoofdwet de formulering van Kelvin-Planck. We kunnen dus concluderen dat de formulering van de tweede hoofdwet in termen van entropie zoals hierboven gedaan equivalent is met de andere formuleringen van de tweede hoofdwet van de Thermodynamica.

## 4.6 De energievergelijking van Helmholtz

Uit de energievergelijking:

$$TdS = dE + pdV \quad (4.23)$$

kunnen we door de energie als functie van temperatuur en volume te beschouwen met behulp van:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.24)$$

krijgen:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] dV. \quad (4.25)$$

Omdat  $dS$  een totale differentiaal is volgt dan:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right) \right], \quad (4.26)$$

waaruit met wat differentieren en simpele algebra volgt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (4.27)$$



Dit staat bekend als de energievergelijking van Helmholtz. Deze vergelijking zal ons nog een dienst bewijzen bij de bepaling van de energiedichtheid van een stralingsveld (de wet van Stefan-Boltzmann, die later volgt.)

## Opgaven

- 4.1: Bereken de entropie verandering in een Carnot kringproces.
- 4.2: Bereken de entropie verandering als 250 gram water langzaam wordt verwarmd van 20°C naar 80° bij atmosferische druk.
- 4.3: Bereken de verandering van entropie in het heelal als een 100°C koperen blok van 400 g en een warmtecapaciteit van 150 J/K in een meer van 10°C wordt ondergedompeld. (Neem aan dat met de actie van het onderdompelen geen energie is gemoeid.)
- 4.4: Een vat van 2.00 liter is verdeeld in twee delen van 1.00 liter. In het ene deel bevindt zich 0.0440 mol N<sub>2</sub> gas en in het andere 0.0440 mol O<sub>2</sub> gas, beiden bij kamer temperatuur en atmosferische druk. Bereken de entropietoename als de scheidingswand wordt weggenomen en beide gassen in het 2.00 liter vat helemaal gemengd zijn.
- 4.5: De energie van een systeem wordt gegeven door:  
 $E = \alpha V^2 + \beta VS - \gamma S^2 + \delta S + \epsilon.$   
Geef de toestandsvergelijking in  $p$ ,  $V$  en  $T$  voor dit systeem.

# Hoofdstuk 5

## Kinetische gastheorie

### 5.1 Het moleculaire model van een ideaal gas

Sectie 21.1 uit Serway.

### 5.2 Molaire soortelijke warmte

Sectie 21.2 uit Serway.

### 5.3 Equipartitiewet

Sectie 21.4 uit Serway.

### 5.4 Boltzmann verdeling

Sectie 21.5 uit Serway.

### 5.5 Maxwell-Boltzmann verdeling

Sectie 21.6 uit Serway [1].

Plus de volgende afleiding van de Maxwell verdeling:

We zoeken de verdeling  $N_v(v)$  die de fractie van het aantal moleculen geeft met een snelheid tussen  $v$  en  $v + dv$ . We beginnen algemener met de verdeling  $n(v_x, v_y, v_z)$  die de fractie van het aantal moleculen geeft met snelheden in de  $x$ ,  $y$  en  $z$  richting die liggen in de intervallen  $[v_x, v_x + dv_x]$ ,  $[v_y, v_y + dv_y]$  en  $[v_z, v_z + dv_z]$ . De verdeling moet voor de energie een Boltzmann verdeling volgen, dus moet gelden:

$$n(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z = A e^{-mv^2/(2kT)}dv_xdv_ydv_z, \quad (5.1)$$

waarbij  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  de totale snelheid is en  $A$  een nader te bepalen evenredigheidsfactor. Eigenlijk draait nu alles om het bepalen van  $A$ . Omdat  $A$  in feite een normeringsgetal is, als het twee keer zo groot wordt, wordt de hele verdeling twee keer zo hoog en zijn er dus twee keer zo veel deeltjes in het spel, bekijken we de normering op het totale aantal. Het totale aantal deeltjes moet gelijk zijn aan de integraal over de waarschijnlijkheidsverdeling  $n$ :

$$N_{\text{tot}} = \int_{v_x=-\infty}^{+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{+\infty} A e^{-mv^2/(2kT)} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.2)$$

Deze driedubbele integraal is in feite te factoriseren in drie dezelfde integralen:

$$\begin{aligned} \int_{v_x=-\infty}^{+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{+\infty} A e^{-mv^2/(2kT)} dv_x dv_y dv_z &= A \int_{v_x=-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x \times \\ &\quad \int_{v_y=-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/(2kT)} dv_y \times \int_{v_z=-\infty}^{+\infty} e^{-mv_z^2/(2kT)} dv_z \\ &= A \left[ \int_{v_x=-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x \right]^3. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Dus de integraal die we uit moeten rekenen staat bekend als de Maxwell integraal en is (waarbij we even  $\sigma^2 = 2kT/m$  nemen):

$$I = \int_{x=-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\sigma^2} dx. \quad (5.4)$$

Hier is de volgende truc voor:

$$I^2 = \left[ \int_{x=-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\sigma^2} dx \right]^2 \quad (5.5)$$

$$= \int_{x=-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\sigma^2} dx \int_{y=-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/\sigma^2} dy \quad (5.6)$$

$$= \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\sigma^2} e^{-y^2/\sigma^2} dx dy \quad (5.7)$$

$$= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{+\infty} e^{-r^2/\sigma^2} r dr d\phi \quad (5.8)$$

$$= 2\pi \int_{r=0}^{+\infty} e^{-r^2/\sigma^2} r dr \quad (5.9)$$

$$= 2\pi \frac{\sigma^2}{2} \int_{r=0}^{+\infty} e^{-r^2/\sigma^2} d(r^2/\sigma^2) \quad (5.10)$$

$$= 2\pi \frac{\sigma^2}{2} \int_{a=0}^{+\infty} e^{-a} da \quad (5.11)$$

$$= \pi\sigma^2. \quad (5.12)$$

Cruciaal hierbij is het overschakelen op poolcoördinaten  $r$  en  $\phi$ , waarbij geldt:

$$x = r \cos \phi, \quad (5.13)$$

$$y = r \sin \phi. \quad (5.14)$$

Er volgt dan uit de calculus dat  $dx dy = r dr d\phi$ . Dat geeft ons de extra factor  $r$  die nodig is om de  $r^2$  in de e-macht te integreren. Daarna is het alleen nog maar een kwestie van de goede verandering van variabele ( $a = x^2/\sigma^2$ ). Dus we krijgen voor de Maxwell integraal:

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\sigma^2} dx = \sigma\sqrt{\pi}. \quad (5.15)$$

Het is de moeite waard de afleiding en het resultaat te onthouden. Het zal verder in de studie nog vaak opduiken.

Voor de normering van de snelheidsverdeling vinden we dan als we  $\sigma = \sqrt{2kT/m}$  weer terugsubstitueren:

$$N_{\text{tot}} = A \left[ \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \right]^3 = A \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}. \quad (5.16)$$

Voor de snelheidsverdeling betekent dat als we  $A$  invullen:

$$n(v_x, v_y, v_z) = N_{\text{tot}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.17)$$

Het laatste dat we dan nodig hebben is dat als de snelheidsverdeling in de  $x$ ,  $y$  en  $z$ -richting gelijk is, wat zo is want die hangt alleen van  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  af, er geldt:

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv, \quad (5.18)$$

met  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Dit is precies te bewijzen door over te gaan op bolcoördinaten:

$$v_x = v \cos \phi \cos \theta, \quad (5.19)$$

$$v_y = v \sin \phi \cos \theta, \quad (5.20)$$

$$v_z = v \sin \theta, \quad (5.21)$$

maar kan ook worden begrepen als het integreren van de hele ruimte door vanuit de oorsprong te integreren naar het oneindige en dat voor elke richting vanuit de oorsprong te doen. Als de

integraal vanuit de oorsprong naar oneindig langs een rechte lijn in alle richtingen hetzelfde geeft, kunnen we die integraal één nemen in kleine stapjes, waarbij elk stapje een bolschil is. De waarde van het stukje integraal is hetzelfde voor de hele bolschil en moet dan worden vermenigvuldigd met de oppervlakte van de bolschil. De oppervlakte van een bol is  $4\pi R^2$  met  $R$  de straal van de bol. Dit verklaart de factor  $4\pi v^2$  voor de integraal  $dv$ .

Met deze laatste stap krijgen we:

$$N_v(v)dv = 4\pi N_{\text{tot}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)} dv. \quad (5.22)$$

En dus:

$$N_v(v) = 4\pi N_{\text{tot}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)}. \quad (5.23)$$

Dit is precies formule 21.26 uit Serway [1] die daar zonder afleiding wordt geponeerd.

Hoewel Serway in de regels volgend op formule 21.26 suggereert dat het nu bijna triviaal is om de middelbare snelheid  $v_{\text{rms}}$ , de gemiddelde snelheid  $\bar{v}$  en de meest waarschijnlijke snelheid uit te rekenen ligt dat in werkelijkheid toch even iets anders. Als voorbeeld hier de moeilijkste, de gemiddelde snelheid:

$$\bar{v} = \frac{\int v N_v v}{\int N_v v}. \quad (5.24)$$

We voeren de verkorte notatie in:

$$A = 4\pi N_{\text{tot}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}, \quad (5.25)$$

$$\sigma = \frac{2kT}{m}. \quad (5.26)$$

$$(5.27)$$

Dan kunnen we de integraal in de teller van  $\bar{v}$  schrijven als:

$$\int v N_v dv = A \int v^3 e^{-v^2/\sigma} dv \quad (5.28)$$

$$= \frac{A}{2} \int v^2 e^{-v^2/\sigma} dv^2 \quad (5.29)$$

$$= -\frac{A\sigma}{2} \int v^2 de^{-v^2/\sigma} \quad (5.30)$$

$$= -\frac{A\sigma}{2} \int dv^2 e^{-v^2/\sigma} + \frac{A\sigma}{2} \int e^{-v^2/\sigma} dv^2. \quad (5.31)$$

In de laatste stap is gebruik gemaakt van partieel integreren. Omdat de integraal van  $v = 0$  tot  $v = +\infty$  loopt is het eerste stuk uit de laatste uitdrukking nul en gaan we verder met:

$$\int v N_v dv = \frac{A\sigma}{2} \int e^{-v^2/\sigma} dv^2 \quad (5.32)$$

$$= -\frac{A\sigma^2}{2} \int de^{-v^2/\sigma} \quad (5.33)$$

$$= \frac{A\sigma^2}{2}. \quad (5.34)$$

Invullen in de definitie van  $\bar{v}$  geeft dan:

$$\bar{v} = \frac{\int v N_v v}{\int N_v v} = \frac{1}{2} 4\pi N_{\text{tot}} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{N_{\text{tot}}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (5.35)$$

Dit is precies formule 21.28 uit Serway [1].

Formule 21.27 uit Serway volgt op dezelfde manier met partieel integreren en formule 21.29 uit Serway volgt door het maximum te bepalen van de functie  $N_v$ .

## Opgaven

5.1: Serway 21.35:

In a crude model (Fig. P21.35) of a rotating diatomic molecule of Chlorine ( $\text{Cl}_2$ ), the two Cl atoms are  $2.00 \times 10^{-10}$  m apart and rotate about the center of mass with angular speed  $\omega = 2.00 \times 10^{12}$  rad/s. What is the rotational kinetic energy of one molecule of  $\text{Cl}_2$ , which has a molar mass of 70.0 g/mol ?

Extra: What is the temperature corresponding to this rotational kinetic energy ?

5.2: Serway 21.41.

At what temperature would the average speed of helium atoms equal

(a) the escape speed from Earth,  $1.12 \times 10^4$  m/s,

(b) the escape speed from the moon,  $2.37 \times 10^3$  m/s,

(See chapter 13 of Serway for a discussion of escape speed, and note that the mass of a helium atom is  $6.64 \times 10^{-27}$  kg.

5.3: Serway 21.55.

A cylinder is closed at both ends and has insulating walls. It is divided into two compartments by a perfectly insulating partition that is perpendicular to the axis of the cylinder. Each compartment contains 1.00 mol of oxygen, which behaves as an ideal gas with  $\gamma = 7/5$ . Initially the two compartments have equal volumes, and their temperatures are 550 K and 250 K. The partition is then allowed to move slowly until the pressures on its two sides are equal. Find the final temperatures in the two compartments. You may use the result of Problem 53. (The work done on a gas in an adiabatic process is  $W = (1/(\gamma - 1))(p_f V_f - p_i V_i) = nC_V(T_f - T_i)$ .)

5.4: Bereken de meest waarschijnlijke snelheid van de moleculen van een ideaal gas als functie van de temperatuur uitgaande van de Maxwell-Boltzmann verdeling.



# Hoofdstuk 6

## Statistische interpretatie van entropie

### Afleiding van de Boltzmann verdeling

De Boltzmann distributie kunnen we afleiden door de impuls te discretiseren: De ruimte van alle mogelijke impulsen delen we op in kleine hokjes met afmetingen:

$$\Delta\omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z. \quad (6.1)$$

De afmetingen van de hokjes zijn arbitrair, maar klein. Beschouwen we nu een ideaal gas van  $N$  deeltjes, dan worden die deeltjes verdeeld over de hokjes waar we de drie-dimensionale impuls in hebben verdeeld. We kunnen die hokjes nummeren en dat doen we van 1 tot en met  $m$ . In elk van de hokjes zitten dan  $N_m$  deeltjes, waarbij  $N_m$  0 kan zijn of 1 of meer dan 1. Omdat het totale aantal deeltjes gelijk is aan  $N$ , moet gelden:

$$N = \sum_m N_m. \quad (6.2)$$

Elk hokje in de ruimte van alle mogelijke impulsen correspondeert ook met een bepaalde energie, als we de hokjes klein genoeg nemen. Deze energie voor hokje  $m$  noemen we  $\epsilon_m$ . Omdat de deeltjes bij elkaar de totale hoeveelheid energie van het gas moeten zijn geldt:

$$E = \sum_m N_m \epsilon_m. \quad (6.3)$$

Klassiek gezien zijn de gasdeeltjes allemaal van elkaar te onderscheiden. Het aantal microtoestanden is nu het aantal verschillende mogelijkheden om de deeltjes over de hokjes in de ruimte van alle impulsen te verdelen. Bij een gegeven verdeling kunnen de deeltjes op  $N!$  verschillende manieren worden verdeeld over de posities die ze in nemen. We kunnen het eerste deeltje 1 noemen, maar ook 2, of 3, of  $\dots$ , of  $N$ , dus  $N$  mogelijkheden. Ligt het eerste deeltje vast dan zijn er voor het tweede deeltjes nog  $N - 1$  mogelijkheden. Vandaar de  $N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \dots 2 \cdot 1 = N!$  mogelijkheden. Echter de deeltjes die in hetzelfde hokje in de impulsruimte zitten kunnen worden verwisseld zonder dat de microtoestand verandert. Dus we moeten daarvoor corrigeren en delen door het aantal permutatie van deeltjes in hetzelfde

hokje en dat dan ook voor alle hokjes. Het totaal aantal mogelijke microtoestanden wordt dan:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_m N_m!}. \quad (6.4)$$

We nemen nu aan dat elke microtoestand een gelijke kans heeft om te worden gerealiseerd. De kans op een bepaalde toestand is dan evenredig met het aantal microtoestanden dat in die toestand kan worden gerealiseerd. De situatie is dan in statistische evenwicht als de toestand met het grootste aantal microtoestanden wordt bereikt. Voor hele grote getallen is dat een heel scherp bepaalde toestand en is er vrijwel geen variatie naar toestanden met een kleiner aantal microtoestanden. Het maximum aantal microtoestanden bepalen we door het aantal microtoestanden  $\Omega$  af te leiden naar de verschillende variabelen  $N_m$  en al die afgeleiden nul te stellen. Om het geheel handelbaar te houden bij al die grote getallen en om de breuk te vereenvoudigen, nemen we de logaritme van  $\Omega$  om te maximaliseren. Dat levert hetzelfde op als het maximaliseren van  $\Omega$ . Om een en ander wat verder te vereenvoudigen gebruiken we de benaderingsformule van Stirling voor grote faculteiten:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \ln(N!) = N \ln N - N. \quad (6.5)$$

Voor het aantal microtoestanden krijgen we dan:

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_m (N_m \ln N_m) + \sum_m N_m. \quad (6.6)$$

Nemen we de differentiaal naar alle aantallen  $N_m$  en stellen we die nul, dan krijgen we:

$$d(\ln \Omega) = - \sum_m (\ln(N_m) dN_m) - \sum_m (N_m \frac{dN_m}{N_m}) + \sum_m dN_m = - \sum_m (\ln(N_m) dN_m) = 0. \quad (6.7)$$

Nu moeten we echter ook nog rekening houden met de randvoorwaarden van formule 6.2 en 6.3. Dit kunnen we doen door deze randvoorwaarden ook te differentiëren en te eisen dat de afgeleiden nul zijn:

$$dN = \sum_m dN_m = 0, \quad (6.8)$$

$$dE = \sum_m \epsilon_m dN_m = 0. \quad (6.9)$$

We kunnen dat allemaal in één formule vatten door de laatste twee vergelijkingen met een willekeurige factor te vermenigvuldigen, de eerste vergelijking met  $\alpha$  en de tweede met  $-\beta$ <sup>1</sup> en op te tellen bij de oorspronkelijke afgeleide van  $\ln \Omega$  en het totaal nul te stellen:

$$\sum_m [-\ln N_m + \alpha - \beta \epsilon_m] dN_m = 0. \quad (6.10)$$

Dit kan alleen waar zijn als geldt:

$$-\ln N_m + \alpha - \beta \epsilon_m = 0. \quad (6.11)$$

---

<sup>1</sup>Het minteken pakt later goed uit.

Dus:

$$N_m = e^{\alpha - \beta \epsilon_m}. \quad (6.12)$$

Uit de normering op het totaal aantal deeltjes volgt (formule 6.2):

$$N = \sum_m N_m = e^\alpha \sum_m e^{-\beta \epsilon_m} \quad (6.13)$$

volgt:

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_m e^{-\beta \epsilon_m}}, \quad (6.14)$$

zodat:

$$N_m = N \frac{e^{-\beta \epsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \epsilon_m}}. \quad (6.15)$$

Hierin is de noemer een normering die niet van een specifieke  $N_m$  of een specifiek hokje  $m$  afhangt, omdat over alle hokjes wordt gesommeerd.

Om  $\beta$  te bepalen gebruiken we formule 6.3:

$$E = \sum_m N_m \epsilon_m = N \frac{\sum_m \epsilon_m e^{-\beta \epsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \epsilon_m}}, \quad (6.16)$$

waarbij we na de substitutie meteen wat tegen elkaar hebben weggedeeld. Nu moeten we ons bedenken dat de hokjes  $m$  allemaal corresponderen met een impuls-hokjes  $\Delta\omega = dp_x dp_y dp_z$  en dat voor een ideaal gas de energie in het betreffende hokje wordt gegeven door  $\epsilon_m = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)$ . Als we dan de som over de hokjes vervangen door een integraal over de impulsen krijgen we:

$$E = N \frac{\int e^{-\beta p^2/(2m)} p^2/(2m) dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-\beta p^2/(2m)} dp_x dp_y dp_z} = N \frac{\int e^{-\beta p^2/(2m)} p^2/(2m) p^2 dp}{\int e^{-\beta p^2/(2m)} dp^2 dp}, \quad (6.17)$$

waarbij gebruik is gemaakt van bolcoördinaten in de impulsruimte,  $dp_x dp_y dp_z = p^2 dp d\phi d\cos\theta$  en de integraal over  $\int d\phi d\cos\theta = 4\pi$  is genomen, omdat de integrand in teller en noemer alleen afhangt van  $p^2$  and dus van de absolute waarde van  $p$  en niet van de hoeken  $\phi$  en  $\theta$ . Met wat partieel geïntegreer krijgen we:

$$E = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \Rightarrow \beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E} = \frac{1}{kT}, \quad (6.18)$$

waarbij we hebben gebruikt dat  $E = (3/2)kT$  voor een ideaal gas.

Vullen we  $\beta$  in dan krijgen we voor het maximum aantal microtoestanden:

$$N_m = N \frac{e^{-\epsilon_m/(kT)}}{\sum_m e^{-\epsilon_m/(kT)}}. \quad (6.19)$$

Dit is de Boltzmann vergelijking.

## Entropie en microtoestanden

Als we aannemen dat de entropie een functie is van het aantal microtoestanden, dan kunnen we schrijven:

$$S = f(\Omega). \quad (6.20)$$

Als we een systeem met een aantal microtoestanden  $\Omega$  en entropie  $S$  opsplitsen in twee subsystemen met aantal microtoestanden en entropie respectievelijk  $\Omega_1$ ,  $S_1$  en  $\Omega_2$ ,  $S_2$ , dan krijgen we:

$$S = S_1 + S_2, \quad (6.21)$$

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2. \quad (6.22)$$

Dus:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2). \quad (6.23)$$

Nu kun je wiskundig rigoreus worden, maar een geoefend oog ziet hier natuurlijk meteen een logaritme in: Stel dus dat:

$$S = k \ln(\Omega_{\max}) + a, \quad (6.24)$$

dan volgt door invullen dat  $a = 0$  en dat  $k$  een willekeurige constante is. Echter, als we  $k = k_B$  de Boltzmannconstante nemen blijkt dit precies de goede keuze.

## De Gibbs paradox

Beschouw twee ideale gassen van  $n_1$  en  $n_2$  mol, die gescheiden zijn in een volume  $V_1$  en  $V_2$ . Als de volumes nu met elkaar worden verbonden zullen de twee gassen mengen en samen het hele volume  $V_1 + V_2$  innemen. De vraag is nu wat de entropieverandering is. Om die te kunnen berekenen nemen we een reversibele weg om de gassen te mengen die bekend staat als de procedure van Planck. We zien de twee volumes als een cylinder die twee scheidingswanden heeft, één die doorlaatbaar is voor gas 1, maar niet voor gas 2 en de andere die doorlaatbaar is voor gas 2 maar niet voor 1. Aan het begin van de procedure liggen de twee scheidingswanden tegen elkaar en kan dus noch gas 1, noch gas 2 naar het andere volume. Nu schuiven we de scheidingswanden terug, zodat gas 1 en gas 2 mengen. De entropieverandering van de gassen wordt dan:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left[ \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right], \quad (6.25)$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \left[ \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]. \quad (6.26)$$

En de totale entropieverandering wordt dus:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left[ n_1 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right]. \quad (6.27)$$

Als we de twee gassen identiek zouden nemen zou echter de entropieverandering nul moeten zijn ! Dit staat bekend als de *Gibbs paradox*.

Ook als we het proberen te beredeneren met het aantal microtoestanden zou zelfs de menging van twee delen identiek gas in hetzelfde totale volume tot een entropietoename moeten leiden. Immers, als we eerste de twee afzonderlijke volumes gas expanderen naar het totale volume, dan neemt voor beide gassen de entropie toe, omdat met een groter volume het aantal mogelijke microtoestanden toeneemt. Schuiven we daarna de twee volumes in elkaar dan blijft de entropie constant, want voor geen van beide gassen neemt het aantal microtoestanden toe of af, omdat deze ideale gassen geen onderlinge interactie hebben.

## Entropie nog wat nauwkeuriger

Zoals we eerder hebben gezien correspondeert statistisch evenwicht met een maximaal aantal microtoestanden en met de Boltzmann vergelijking voor de bezettingsgetallen van de verschillende energietoestanden. Voor dit maximum aantal microtoestanden geldt:

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln N - \sum_m N_m \ln N_m, \quad (6.28)$$

waarbij de  $N_m$  aan de Boltzmann vergelijking voldoen. Dat kunnen we invullen:

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln N - \sum_m N_m \ln N + \sum_m N_m \ln Z_1 + \sum_m N_m \frac{\epsilon_m}{kT} = N \ln Z_1 + \frac{E}{kT} = N \ln Z_1 + \frac{3}{2}N, \quad (6.29)$$

waarbij de definitie van de 1-deeltjes toestandssom

$$Z_1 = \sum_m e^{-\epsilon_m/(kT)} \quad (6.30)$$

is gebruikt. Deze  $Z_1$  kan worden uitgerekend door weer gebruik te maken van integratie over de impulsen, met als resultaat:

$$Z_1 = \frac{1}{\Delta\omega} (2\pi mkT)^{3/2} V, \quad (6.31)$$

waarbij  $V$  de volume is van het gas en  $\Delta\omega$  de afmeting van het hokje in de impulsen, een vrij willekeurig getal dus.

Invullen van  $Z_1$  geeft:

$$\ln \Omega_{\max} = \frac{3}{2}N \ln E + N \ln V - \frac{3}{2}N \ln N + cN, \quad (6.32)$$

met de constante  $c = (3/2) \ln(4\pi m/3) + 3/2 - \ln \Delta\omega$ . De afgeleide van  $\ln \Omega_{\max}$  naar  $E$ ,  $V$  en  $N$  geeft:

$$d(\ln \Omega_{\max}) = \frac{3}{2} \frac{N}{E} dE + \frac{N}{V} dV - \frac{3}{2} dN + \frac{\ln \Omega_{\max}}{N} dN. \quad (6.33)$$

Met behulp van  $E = (3/2)kT$  en  $p = NkT/V$  voor het ideale gas kunnen we dit schrijven als:

$$d(k \ln \Omega_{\max}) = \frac{dE + pdV}{T} + \left[ \frac{k \ln \Omega_{\max}}{N} - \frac{3}{2}k \right] dN. \quad (6.34)$$

Dit kunnen we vergelijken met de thermodynamische uitdrukking voor entropie:

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}. \quad (6.35)$$

Trekken we die van elkaar af dan krijgen we:

$$d(S - k \ln \Omega_{\max}) = f(N)dN. \quad (6.36)$$

met  $f(N)$  alleen maar een functie van  $N$ . Enig rekenwerk dat buiten het bestek van deze syllabus ligt geeft voor de primitieve van  $f$ :

$$F(N) = -Nk \ln N + CN, \quad (6.37)$$

met  $C$  een willekeurige constante. Een geschikte keuze voor  $C$  is:

$$C = k, \quad (6.38)$$

de Boltzmann constante. Weer met gebruikmaking van de eerder vermelde benaderingsformule van Stirling, maar nu de andere kant op krijgen we:

$$S = k \ln\left(\frac{\Omega_{\max}}{N!}\right). \quad (6.39)$$

In deze formule wordt de paradox van Gibbs opgeheven, omdat het delen door  $N!$  zorgt dat de entropietoename bij menging van hetzelfde gas wordt gecompenseerd. De factor  $\Omega_{\max}/N!$  heet ook wel de gecorrigeerde Boltzmann telling.

## Opgaven

- 6.1: De entropie van een zwart gat wordt gegeven doordat op het oppervlak van het zwarte gat (dat wil zeggen op de Schwarzschildstraal) per oppervlakte-eenheid van een vierkante Planck lengte precies 1 binaire mogelijkheid kan worden gerealiseerd (zeg een nul of een één). Geef voor een zwart gat met een (Schwarzschild)straal van 1 km de entropie. De Plancklengte is  $1.62 \times 10^{-35}$  m.
- 6.2: Beredeneer waarom de procedure van Planck niet tot de Gibbs paradox leidt.
- 6.3: Stel een realistisch perpetuum mobile voor als het mengen van twee volumes identiek gas wèl een entropietoename zou geven als het totale volume constant blijft.
- 6.4: Bereken de entropietoename van het heelal die je zelf veroorzaakt. Maak een orde van grootte schatting, waarbij je aangeeft wat je input gegevens zijn.





# Hoofdstuk 7

## Praktische systemen

### 7.1 Faseovergangen

Sectie 20.3 van Serway [1].

### 7.2 Van der Waals gas

Een eerste microscopische verklaring voor faseovergangen kan worden gemaakt met de beschrijving van Van der Waals. Voor een faseovergang is uiteraard de interactie tussen de moleculen verantwoordelijk. Om het proces van een faseovergang dan ook precies te begrijpen moet de interactie tussen moleculen precies worden gegrepen.

We kunnen echter al een heel eind komen met een semi-thermodynamische beschrijving. Als eerste orde afwijkingen van een ideaal gas (dat geen faseovergangen kent) nemen we aan dat de moleculen geen puntdeeltjes meer zijn en dus een eigen volume innemen. Verder nemen we aan dat de druk die het gas op een wand uitoefent wordt beïnvloed door de onderlinge aantrekkingskracht van de moleculen.

#### Volumecorrectie

We nemen aan dat elk molecuul bolvormig is met een diameter  $\sigma$ . Daaruit volgt dat het volume dat het molecuul inneemt  $(4/3)\pi\sigma^3$  is, als we beschouwen hoe dicht het middelpunt van een ander molecuul kan naderen.<sup>1</sup> Als er  $N$  moleculen in het gas zitten dan wordt voor elk molecuul dus een volume  $(N - 1)(4/3)\pi\sigma^3 \approx N(4/3)\pi\sigma^3$  uitgesloten. Deze uitsluiting geldt voor alle moleculen en dat betekent dat in de bovenstaande redenering het uitgesloten volume voor ieder paar dubbel is geteld. Het beschikbare volume moet dus worden verkleind met

$$(1/2)N(4/3)\pi\sigma^3 = nb. \tag{7.1}$$

---

<sup>1</sup>De afstand tussen de middelpunten van twee harde bollen is ten minste *twee* keer de straal, ergo de diameter.

Hierin is  $n$  het aantal mol moleculen en  $b$  een nieuw ingevoerde constante

$$b = 4N_A \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3, \quad (7.2)$$

dus vier maal het totale eigen volume van alle moleculen bij elkaar. De volumecorrectie wordt dan:

$$V \rightarrow V - nb. \quad (7.3)$$

## Drukcorrectie

Voor een molecuul dat midden in een vat is, is de kracht die de omliggende moleculen erop uitoefenen in alle richtingen ongeveer even groot en middelt uit in de tijd. Voor een molecuul dicht bij de wand van het vat wordt de kracht die de andere moleculen erop uitoefenen aan de kant weg van de wand niet gecompenseerd in de richting van de wand, omdat het volume daar is begrensd en er geen moleculen zijn om kracht uit te oefenen. Als we een bol om een molecuul heen denken waarbinnen de moleculen kracht op elkaar uitoefenen en daarbuiten niet en een molecuul komt dichterbij de wand dan de straal van de bol, die ook wel attractiesfeer heet, dan is het volume van de bol die buiten het vat ligt  $v$ . De drukcorrectie hangt dan af van het aantal moleculen in dat volume  $v$  en dat is natuurlijk evenredig aan het aantal moleculen per volume eenheid  $N/V$ . Dit is de drukcorrectie per molecuul en de totale drukcorrectie moet ook evenredig zijn met het aantal moleculen dat in de buurt van de wand van het vat is. Ook dit aantal is evenredig met  $N/V$ , zodat de totale drukcorrectie evenredig moet zijn met  $(N/V)^2$ . De evenredigheidsconstante nemen we  $aN_A^2$ , zodat de drukcorrectie wordt:

$$p \rightarrow p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2. \quad (7.4)$$

## De toestandsvergelijking van Van der Waals

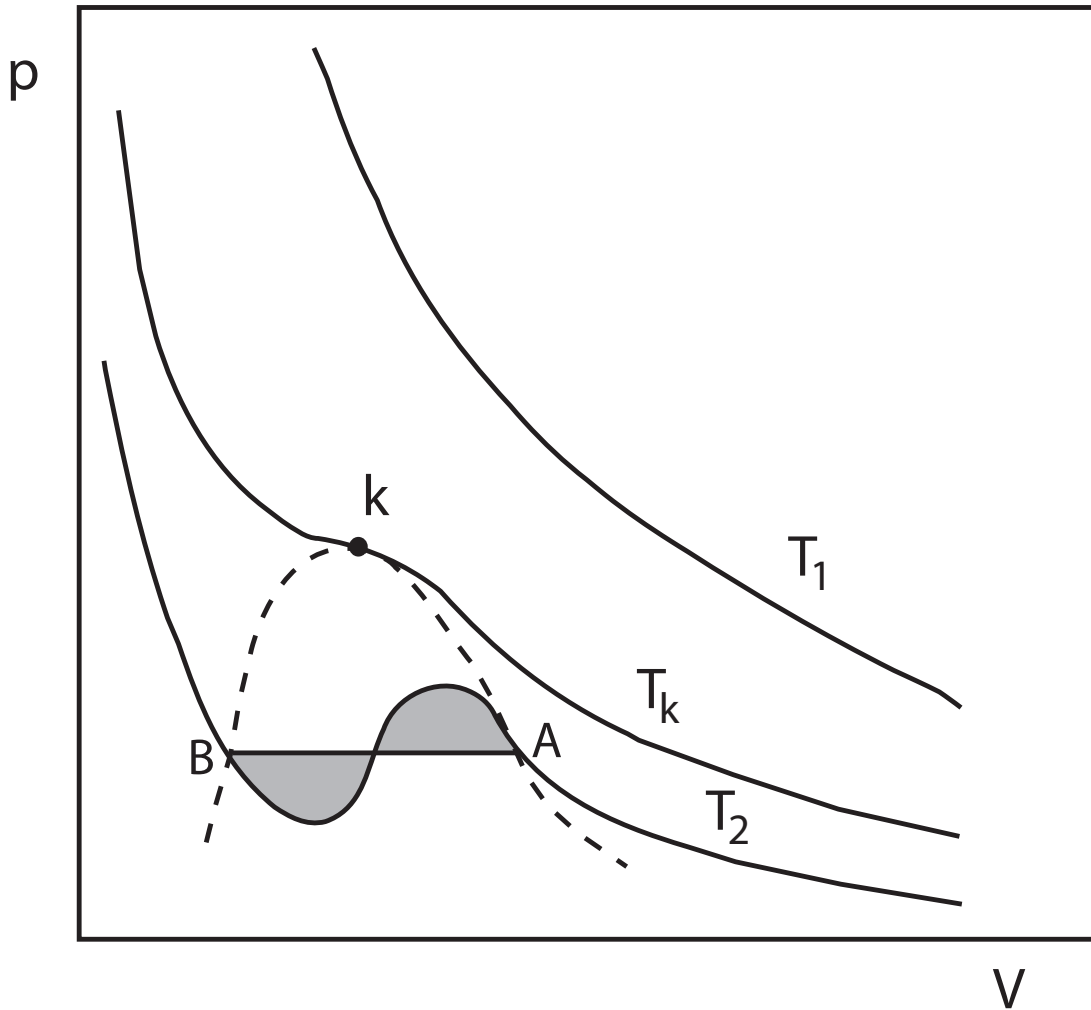
De toestandsvergelijking van Van der Waals wordt dan verkregen door de gecorrigeerde druk en volume in de ideale gaswet in te vullen:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT. \quad (7.5)$$

In het  $pV$  diagram worden de isothermen voor 1 mol moleculen in de beschrijving van Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (7.6)$$

Als  $a$  en  $b$  bekend zijn dan is de toestand van het gas beschreven. De constanten  $a$  en  $b$  kunnen empirisch worden bepaald.



Figuur 7.1:  $p - V$  diagram voor het Van der Waals gas.

### 7.3 fasediagram

We kunnen de Van der Waals vergelijking ook schrijven als:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0. \quad (7.7)$$

Voor een constante  $T$  en een gekozen  $p$  rest er een derdegraads vergelijking in  $V$ , die dus mogelijk tot drie oplossingen heeft. Voor lage  $T$  blijkt dat inderdaad het geval.

Kijken we in Fig. 7.1 dan staan daar voor drie temperaturen  $T_1 > T_k > T_2$  de curves in het  $p - V$  diagram uitgezet. Voor hoge temperatuur ( $T_1$ ) gaan de curves lijken op die van het ideale gas en volgen de wet van Boyle-Gay-Lussac. Voor de kritische temperatuur krijgt de  $p - V$  curve een buigpunt (punt  $K$ ) en voor lagere temperaturen dan  $T_k$  komt er een slinger in de curve. Het blijkt dat de curve tussen de punten  $A$  en  $B$  niet volgens de vergelijking van Van der Waals wordt gerealiseerd, maar dat hier een rechte lijn bij constante

druk wordt gevolgd. Dit betekent dat als we een ijl gas nemen in een groot volume en bij kleine temperatuur en het volume vervolgens laten krimpen er een punt komt waarop het verder krimpen van het volume bij constante druk verloopt. Het gas condenseert dan en vormt een vloeistof. Als al het gas in vloeistof is omgezet, dat is in punt B, dan loopt de druk bij verdere volumeverkleining snel op. De plaats waarop de rechte bij constante druk wordt gerealiseerd wordt bepaald doordat het oppervlak van de Van der Waals curve onder de rechte in dat gebied gelijk moet zijn als het oppervlak van de Van der Waals curve boven de rechte. In de figuur moeten dus de twee grijze oppervlakken gelijk zijn.

De punten A en B waar de toestandscurve recht gaat lopen bij constante druk vormen voor verschillende temperaturen zelf een omhullende die in de figuur met een onderbroken lijn is aangegeven. Het punt waar A en B samenvallen is het kritieke punt en correspondeert met een unieke kritieke temperatuur, druk en volume, gegeven de hoeveelheid gas die wordt beschouwd. Het gebied dat omsloten wordt door de onderbroken lijn curve heet het coëxistentiegebied, omdat hier vloeistof en gas naast elkaar in hetzelfde volume voorkomen.

In de praktijk worden bij zuivere gassen in vaten met gladde wanden gedeelten van de slinger in het coëxistentiegebied gerealiseerd. Bijvoorbeeld kan links van punt A de druk nog verder oplopen bij volumeverkleining en de Van der Waals curve volgen. Dit is een metastabiele toestand, die bijvoorbeeld in nevelkamers wordt gebruikt. Komt er een kleine verstoring in dit gas dan zal bij de verstoring onmiddellijk condensatie optreden. Dit wordt gebruikt om radioactieve deeltjes te meten. Deze veroorzaken plaatselijk kleine verstoringen door ionisatie van het gas en daar worden kleine druppeltjes vloeistof gevormd. Door op het juiste moment een foto te nemen kan het traject van het deeltje worden vastgelegd als het spoor van de belletjes. Ook als bij punt B het volume wat verder wordt vergroot kan een metastabiele situatie ontstaan van geheel vloeistof. Hier zal bij kleine verstoringen gasvorming optreden. Dit effect wordt gebruikt in bellenvaten.

## 7.4 Verbrandingsmotor

Sectie 22.5 van Serway [1].

### 7.4.1 Peltier element en thermokoppel

Als er een elektrische stroom door een geleider loopt wordt die vergezeld door een warmtestroom. Dit kan microscopisch worden begrepen doordat de elektronen die de stroom veroorzaken zich met een bepaalde kinetische energie verplaatsen. Op de elektronen wordt arbeid verricht (ze verplaatsen zich onder invloed van een kracht), maar de inwendige energie van de geleider verandert niet (nou ja, in het geval er geen weerstand zou zijn.) Er moet dan dus een warmtestroom tegen de arbeidsstroom inlopen om te compenseren. De hoeveelheid warmte die per tijdseenheid stroomt hangt af van hoeveel arbeid de elektronen verrichten. Dat laatste hangt weer af van de gemiddelde voortplantingssnelheid van de elektronen en dat hangt weer af van de structuur van de energieniveaus die de elektronen in het metaal kunnen hebben, de zogenaamde bandenstructuur in het metaal. Verschillende metalen hebben dan

ook een verschillende warmtestroom bij dezelfde elektrische stroom. De warmtestroom in het metaal als functie van de elektrische stroom wordt gekarakteriseerd door:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi I, \quad (7.8)$$

waarbij  $\Pi$  de Peltier coëfficiënt is en dus van het metaal afhangt.

Het Peltier element maakt gebruik van dit verschil tussen metalen. Als we de stroom door twee aan elkaar verbonden verschillende metalen laten lopen, dan wordt op de interface door het ene metaal, zeg A, warmte toegevoerd met:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_A I, \quad (7.9)$$

terwijl door het andere metaal, zeg B, warmte wordt afgevoerd met:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_B I. \quad (7.10)$$

Op de interface tussen de metalen wordt dan netto warmte toegevoerd of afgevoerd als:

$$\frac{dQ}{dt} = (\Pi_A - \Pi_B) I. \quad (7.11)$$

Als  $\Pi_A$  en  $\Pi_B$  dus ongelijk zijn wordt netto warmte aangevoerd of afgevoerd, al naar gelang de tekens van deze Peltier coëfficiënten.

Dit Peltier effect is reversibel. Als de elektrische stroom de andere kant op wordt gestuurd gaan de warmtestroom ook de andere kant op het wordt koelen op het interface verwarmen en vice versa.

Er is ook nog een andere omkering van het proces mogelijk. Als de interface van twee verschillende metalen (met verschillende Peltier coëfficiënten) wordt verhit of gekoeld, dan ontstaat er een spanningsverschil tussen de twee metalen. Een dergelijk gebruik van de interface van twee metalen wordt een thermokoppel genoemd.

## 7.5 Eén dimensionale systemen: de staaf en het elastiek

Als we een één dimensionaal object beschouwen zoals een staaf dan heeft de eerste hoofdwet de vorm:

$$dE = TdS + fdL, \quad (7.12)$$

waarbij  $L$  de lengte is van de staaf en  $f$  de spanning in het materiaal, ten gevolge van de Young modulus (zie het eerstejaars college Mechanica). Als we de staaf op een constante lengte houden, bijvoorbeeld door hem in te klemmen, dan verandert door verhitting of koeling de spanning met:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f, \quad (7.13)$$

waarbij

$$\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T = \frac{AY}{L}, \quad (7.14)$$

met  $Y$  de Young modulus,  $A$  de oppervlakte van de doorsnede van de staaf en  $L$  de lengte van de staaf. De lineaire thermische expansiecoëfficiënt,  $\alpha$  wordt gedefinieerd door:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f. \quad (7.15)$$

We kunnen vergelijking 7.13 dan schrijven:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -AY\alpha. \quad (7.16)$$

Merk op dat de verandering van de spanning in de staaf dus niet afhangt van de lengte van de staaf.

Als we de staaf isotherm en reversibel uitrekken dan is de hoeveelheid warmte die per lengteeenheid wordt geabsorbeerd:

$$\frac{dQ}{dL} = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L. \quad (7.17)$$

Met behulp van vergelijking 7.16 krijgen we dan:

$$\frac{dQ}{dL} = AY\alpha T. \quad (7.18)$$

Hierin zijn  $A$  en  $Y$  altijd positief. Bij de meeste materialen is  $\alpha$  ook positief, zodat ze uitzetten als ze worden verwarmd. Een uitzondering is bijvoorbeeld rubber, waarvan de waarde van  $\alpha$  negatief is.<sup>2</sup>

Als de staaf reversibel adiabatisch (de entropie  $S$  verandert niet) wordt uitgerekt dan verandert de temperatuur als:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = - \frac{AY\alpha T}{C_L}, \quad (7.19)$$

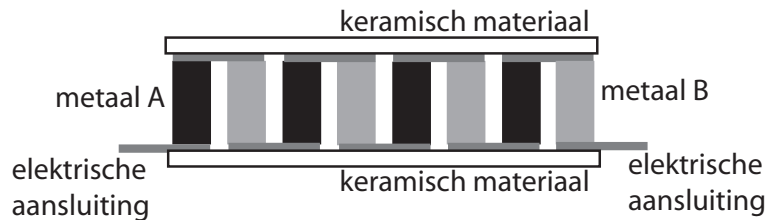
waarbij  $C_L$  de warmtecapaciteit is bij constante lengte van de staaf. Rekken we een metalen staaf dus uit dan zal die afkoelen, maar elastiek zal juist opwarmen bij uitrekking. Dit laatste is makkelijk experimenteel vast te stellen door mensen in bezit van een PTT elastiek en zonder snor. Rek het elastiek uit en houdt het tegen de bovenlip. Er is warmte in het elastiek voelbaar.

---

<sup>2</sup>Rubber bestaat uit lange organische moleculen die in niet uitgerekte toestand op een tamelijk wanordelijke manier in elkaar zitten gedraaid. Als het elastiek wordt uitgerekt dan hebben deze lange moleculen de neiging zich te richten in de richting van de uitrekking, zodat de ordening toeneemt. In een normale, kristallijne vast stof neemt de orde juist af als er aan getrokken wordt doordat de symmetrie van het rooster afneemt.

## Opgaven

- 7.1: Een ijsklontje van  $2.00 \times 2.00 \times 2.00 \text{ cm}^3$  en  $-10^\circ\text{C}$  wordt in een beker gedaan met 200 ml water van  $20^\circ\text{C}$ . De beker is thermisch isolerend en het systeem van ijsklontje en water heeft geen warmteuitwisseling met de omgeving. Bereken de temperatuur van het water als het ijsklontje helemaal is gesmolten en het resulterende water een uniforme temperatuur heeft.  
Gebruik Tabellen 20.1 en 20.2 uit Serway.
- 7.2: Bereken de Van der Waals constanten  $a$  en  $b$  als functie van de kritieke temperatuur ( $T_k$ ), druk ( $p_k$ ) en volume ( $V_k$ ) voor 1 mol moleculen.
- 7.3: Een verbrandingsmotor werkt typisch met koelwater van  $90^\circ\text{C}$ , terwijl de temperatuur van de verbrandingsgassen  $1340^\circ\text{C}$  haalt. Bereken het theoretisch maximum rendement van deze verbrandingsmotor.
- 7.4: Een praktisch Peltier element wordt gemaakt door de overgang tussen de metalen vaak te herhalen. Daartoe worden metalen strips naast elkaar gelegd, alternerend het ene en het andere metaal. Ze worden om-en-om met elkaar verbonden door een geleider. Zie de tekening voor een klein gedeelte van dit patroon. De zwarte en lichtgrijze stukken



zijn de twee metalen die het Peltier effect genereren. De donkergrijze stukjes verbinden de twee metalen telkens met elkaar. Aan beide zijden is een plaatje keramisch materiaal aangebracht dat heel goed warmte geleid, maar elektrisch isolerend is. De Peltiercoëfficiënt van metaal A is  $\Pi_A = 0.45 \text{ W/A}$  en dat van metaal B  $\Pi_B = 0.50 \text{ W/A}$ . Het element heeft een rendement van 20%. Er zijn in totaal 101 strips, dus 100 overgangen.

- (a) Waarom maakt het niet uit met welk metaal de verbinding tussen de twee verschillende metalen wordt gemaakt ?
- (b) Bereken het koelvermogen (in Watt) als er een stroom van 15.0 A door het element gaat, dus door alle in serie geschakelde metalen strips.
- (c) Als de stroom van links naar rechts loopt in het Peltier element, wordt dan de onderkant gekoeld of juist de bovenkant, en waarom ?
- (d) Bereken de spanning die over het element staat als er 15.0 A door loopt.





# Hoofdstuk 8

## Straling

Iedereen kent het verschijnsel dat een lichaam straling (licht) uitzendt. Bij kamertemperatuur is dat niet zichtbaar met het blote oog (wel met infrarood camera's), maar als bijvoorbeeld een metaal wordt verhit, zoals de gloeidraad in een gloeilamp, dan zien we dat bij oplopende temperatuur er eerste een rode gloed wordt uitgezonden die naar wit of zelfs blauw verschuift als de temperatuur toeneemt.

Als we nu een holle ruimte beschouwen, die geen energie uitwisselt met de omgeving, in dit geval de wanden van het vat, dan heerst er in die ruimte, in ieder geval na enige tijd een thermodynamisch evenwicht. Er is in dat thermodynamisch evenwicht wel een stralingsveld aanwezig, dat dan dus ook in thermodynamisch evenwicht is met de omgeving (de wanden). Als het stralingsveld in thermodynamisch evenwicht is met de wanden van de ruimte dan moet per definitie de temperatuur van het stralingsveld en van de wanden dezelfde zijn (anders zou er warmte stromen van het een naar het ander en is er geen evenwicht.)

Het stralingsveld in de holle ruimte hangt niet af van de eigenschappen van de wanden. Immers, als dat wel zo is dan kunnen we twee holle ruimtes van dezelfde temperatuur met elkaar verbinden brengen en stroomt er energie van de ene naar de andere ruimte en wordt daarbij spontaan een temperatuurverschil gecreëert. Dit is in tegenspraak met de tweede hoofdwet van de thermodynamica.

Een holle ruimte met een heel klein gaatje heeft als eigenschap dat alle straling die op dat gaatje valt van buiten wordt opgenomen en daarvan niets wordt teruggekaatst. De straling zal in het holle lichaam zo vaak reflecteren en daarbij bij elke stap energie verliezen dat het in het gat verdwijnt. De straling van het veld in de holle ruimte zal wel door het gaatje naar buiten komen. Deze straling heeft alleen te maken met de eigenschappen van het stralingsveld in de holle ruimte en daarmee alleen van de temperatuur. Het gaatje naar een holle ruimte heeft de eigenschappen van een zwarte straler.

### 8.1 De wet van Stefan-Boltzmann

In evenwicht zal de straling binnen de holle ruimte gelijkmatig zijn verdeeld. De energiedichtheid van de straling in de holte is dus uniform. Deze energiedichtheid zullen we  $u$  noemen, dus  $u = U/V$ , met  $U$  de totale energie van het stralingsveld in de holte en  $V$  het volume van

de holte. Deze straling oefent op de wanden van de holte een druk uit, de stralingsdruk, die volgens de wetten van Maxwell voor het elektromagnetisme gegeven wordt:

$$p = \frac{1}{3}u. \quad (8.1)$$

We kunnen nu de vergelijking van Helmholtz gebruiken (vergelijking 4.27), waarbij we  $U = uV$  gebruiken:

$$\left(\frac{\partial(uV)}{\partial V}\right)_T = u = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (8.2)$$

want  $u$  hangt alleen af van  $T$  en die is constant in de afgeleide links. Vullen we nu  $p = u/3$  in, dan krijgen we:

$$u = \frac{T}{3} \left(\frac{du}{dT}\right) - \frac{u}{3}, \quad (8.3)$$

De normale afgeleide van  $u$  naar  $T$  kan worden gebruikt, omdat  $u$  alleen maar een functie is van  $T$ . Deze differentiaalvergelijking is ook te schrijven als:

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T} \quad (8.4)$$

en is dan op te lossen via:

$$d(\ln(u)) = d(4 \ln(T)) \quad (8.5)$$

$$d(\ln(u)) = d(\ln(T^4)) \quad (8.6)$$

$$\ln(u) = \ln(T^4) + K \quad (8.7)$$

$$u = CT^4, \quad (8.8)$$

waarbij  $K$  een willekeurige integratieconstante is en  $C = e^K$  een andere beschrijving van deze constante.

De energiedichtheid van een zwarte straler is dus evenredig met de vierde macht van de temperatuur. Deze relatie staat bekend als *de wet van Stefan-Boltzmann*.

De energiedichtheid wordt in evenwicht onderhouden door voortdurende absorptie en uitzending van energie door de wanden. Omdat de energiedichtheid toeneemt als  $T^4$  met de temperatuur, zal als er een constante fractie van de straling wordt geabsorbeerd door de wanden die geabsorbeerde energie ook evenredig met  $T^4$  toenemen. Uit de evenwichtsconditie volgt dan dat de hoeveelheid energie van de straling die de wanden uitzenden ook als  $T^4$  van de temperatuur afhangt.

Om nu de straling te berekenen die van een oppervlak wordt uitgestraald, gegeven de energiedichtheid, berekenen we het vermogen per oppervlakte eenheid dat uit het gat van de zwarte straler komt. Daarvoor beschouwen we een tijdje  $\tau$  en een oppervlakje  $A$  en kijken naar de energie die in dat tijdje uit dat oppervlakje komt:

$$\frac{P}{A} = \frac{1}{A} \frac{1}{\tau} \int_{\text{hele ruimte}} u \frac{A \cos \theta}{4\pi r^2} dx dy dz. \quad (8.9)$$

Hierin is  $u$  de energie dichtheid. De factor  $\frac{A \cos \theta}{4\pi r^2}$  is de fractie van de straling vanuit een willekeurig punt  $(x, y, z)$  die door een gaatje met oppervlak  $A$  op een afstand  $r$  van dat willekeurige punt. Er komt ook nog een factor  $\cos \theta$  in, vanwege de projectie van het oppervlakje op de richting vanuit het punt  $(x, y, z)$ . De hoek  $\theta$  is die tussen de normaal op het oppervlakje  $A$  en de richting van  $(x, y, z)$  gezien vanuit het middelpunt van het oppervlakje  $A$ . De factor van de straling die het gat bereikt is nu de oppervlakteverhouding van het geprojecteerde oppervlakte van het gat gedeeld door de oppervlakte van een bol met als straal  $r$  de afstand van het punt tot het gat. De integraal gaat in principe over het hele volume van de zwarte straler, maar in de praktijk bereikt alleen straling op een afstand van minder dan  $c\tau$  het gat, omdat de straling zich met de lichtsnelheid verplaatst. We vervangen de Cartesische coördinaten  $(x, y, z)$  door bolcoördinaten  $(r, \theta, \phi)$ , zodat  $r$  de afstand van een punt tot het midden van het gat is,  $\theta$  de hoek tussen de normaal op het gat en de verbindinglijn van het beschouwde punt met het gat, en  $\phi$  een rotatiehoek rond de normaal op het gat. De integraal  $dx dy dz$  wordt dan vervangen door  $\cos(\theta)r^2 dr d\theta d\phi$ . De integratie gaat over  $0 < \phi < 2\pi$  en  $0 < \theta < \pi/2$  voor de halve bol aan de binnenkant van de zwarte straler. Alleen de  $r$  waarden  $0 < r < c\tau$  moeten worden beschouwd, want dat is het volume van waaruit in een tijd  $\tau$  het gat wordt gehaald door de straling in het volume. We krijgen dus voor het vermogen per oppervlakte eenheid:

$$\begin{aligned}
 \frac{P}{A} &= \frac{1}{A} \frac{1}{\tau} \int_{r=0}^{c\tau} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} u \frac{A \cos \theta}{4\pi r^2} \cos \theta r^2 dr d\theta d\phi \\
 &= \frac{1}{A} \frac{1}{\tau} \frac{A}{4\pi} u \int_{r=0}^{c\tau} dr \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos^2 \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \\
 &= \frac{1}{A} \frac{1}{\tau} \frac{A}{4\pi} u c\tau \frac{1}{2} 2\pi \\
 &= \frac{1}{4} cu.
 \end{aligned} \tag{8.10}$$

De evenredigheidsconstante is nog wat verder uit te werken. De hoeveelheid straling die een zwarte straler uitzendt is natuurlijk evenredig met het oppervlak van de straler,  $A$ . Verder kan een correctiefactor, de emissiviteit  $e$ , worden ingevoerd voor het feit dat een straler niet helemaal zwart is. De uitdrukking voor de energie die een oppervlak  $A$  van temperatuur  $T$  in straling uitzendt wordt dan:

$$P = \sigma A e T^4, \tag{8.11}$$

met  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$ .

## 8.2 De Rayleigh-Jeans wet

Electromagnetische straling wordt gedacht als trillingen met twee mogelijke polarisaties, zoals we die kennen van licht. Het *spectrum* van de straling wordt gegeven door de de

intensiteit als functie van de golflengte,  $\nu$  (of van de frequentie  $\lambda = c/\nu$ , waarbij  $c$  de lichtsnelheid is.) Beschouwen we een kubus als zwarte straler met zijden van lengte  $L$ , dan is het aantal trillingsmodes in elke richting gelijk aan (we nemen hier alleen even de  $x$ -richting):

$$\frac{L}{\lambda} = \frac{n_{x,y,z}}{2}, \text{ met } n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots \quad (8.12)$$

Voor de frequentiecomponenten in de drie richtingen geldt dan:

$$\nu_{x,y,z} = n_{x,y,z} \frac{c}{2L}, \quad (8.13)$$

waarbij de totale frequentie  $\nu = \sqrt{\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2}$  is. Het aantal mogelijkheden  $N$  in drie dimensies tussen de frequentie  $\nu$  en  $\nu + d\nu$  is dan:

$$N(\nu)d\nu = \frac{2 \times \frac{1}{8} \times 4\pi\nu^2 d\nu}{\left(\frac{c}{2L}\right)^3} = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (8.14)$$

waarbij we  $L^3 = V$  voor het volume hebben gesubstitueerd. De factor  $1/8$  komt erin, omdat alleen positieve waarden voor  $n_x$ ,  $n_y$  en  $n_z$  moeten worden beschouwd en er dus wat de frequentie-bolschil betreft slechts over één octant moet worden gepraat. Werken we dit om in golflengte  $\lambda$  dan krijgen we:

$$N(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda. \quad (8.15)$$

Deze uitdrukking voor het aantal toestanden is om te werken in een uitdrukking voor de hoeveelheid energie in het stralingsveld per volume eenheid door elke toestand met zijn energie te vermenigvuldigen. Het electromagnetisch veld is op te vatten als oscillaties en elke oscillatie correspondeert met twee vrijheidsgraden, dus met een energie  $2\frac{1}{2}kT = kT$ . De energiedichtheid wordt dan:

$$u(T, \lambda)d\lambda = N(\lambda)kTd\lambda = \frac{8\pi V kT}{\lambda^4} d\lambda. \quad (8.16)$$

Deze energiedichtheid staat bekend als de wet van Rayleigh-Jeans.

Als we kijken in termen van golflengte, dan zien we dat als we integreren vanaf een golflengte van  $\lambda = 0$  de integraal divergeert en nog wel behoorlijk snel ook als  $\lambda \rightarrow 0$ . En dat terwijl moet gelden:

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(T, \lambda)d\lambda. \quad (8.17)$$

Dit heet de ultraviolet catastrofe (lage golflengtes corresponderen in de buurt van het zichtbare gebied met ultraviolet licht.) Zie figuur 40.5 in Serway [1].

De totale energie in het stralingsveld is volgens deze wet dus altijd onbegrensd hoog ! Dat kan natuurlijk niet correct zijn.

### 8.3 De stralingswet van Planck

In 1893 ontdekte Wien met een fenomenologische beschouwing dat de hoeveelheid energie van een zwarte straler in het frequentiegebied tussen  $\nu$  en  $\nu + d\nu$  moet voldoen aan:

$$u(T, \nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (8.18)$$

met  $f$  een nader te bepalen functie van één variabele. Hiermee correspondeert dat voor de golflengte bij het maximum van de emissiekromme,  $\lambda_{\max}$ , in product met de temperatuur

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ Km} \quad (8.19)$$

een constante is. Dit heet de verschuivingswet van Wien [2]. In een poging de dan bekende metingen te beschrijven stelt Wien in 1896 voor de functie  $f$  voor:

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{8\pi h}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (8.20)$$

waarin  $k$  de reeds bekende constante van Boltzmann is,  $c$  de lichtsnelheid, en  $h$  een nieuwe constante.

Planck is in 1899 in staat de stralingswet van Wien te verkrijgen door de wanden van de zwarte straler als harmonische oscillatoren te nemen. De stralingsformule verkrijgt hij dan door te eisen dat de oscillatoren van de wanden in evenwicht zijn en even veel straling emitteren als absorberen. Planck postuleert daartoe dat een oscillator met frequentie  $\nu$  en energie  $\epsilon(T, \nu)$  een entropiedichtheid heeft:<sup>1</sup>

$$s = \frac{k\epsilon}{h\nu} \left(1 - \ln \frac{\epsilon}{h\nu}\right). \quad (8.21)$$

Hij laat dan zien dat evenwicht van de oscillatoren in het frequentiegebied tussen  $\nu$  en  $\nu + d\nu$  een stralingsdichtheid geven:

$$u(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \epsilon(T, \nu) d\nu. \quad (8.22)$$

Uit de formule voor de entropie volgt dan:

$$\frac{ds}{d\epsilon} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{\epsilon}{h\nu}, \quad (8.23)$$

en dus:

$$\frac{d^2s}{d\epsilon^2} = -\frac{k}{h\nu\epsilon}. \quad (8.24)$$

Het minteken in de laatste formule verzekert de stabiliteit van het stralingsveld. Stel dat een oscillator met frequentie  $\nu$  een energie heeft van  $\epsilon + \Delta$  en een tweede resonator met dezelfde frequentie  $\nu$  een energie  $\epsilon - \Delta$ . Het lijkt dan of een energie  $2\Delta$  kan worden uitgewisseld

---

<sup>1</sup>Met energie- en entropiedichtheid wordt hier bedoeld de energie en entropie per oscillator, dus  $E = N\epsilon$  en  $S = Ns$  voor de energie en entropie als er  $N$  oscillatoren zijn.

zonder dat de totale energie verandert van het systeem. De entropie verandert dan echter en  $s(\epsilon + \Delta) + s(\epsilon - \Delta) < 2s(\epsilon)$ , zodat een dergelijke uitwisseling de tweede hoofdwet schendt en dus niet gebeurt.

Omdat geldt:

$$\frac{ds}{d\epsilon} = \frac{1}{T}, \quad (8.25)$$

geldt:

$$\frac{1}{T} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{\epsilon}{h\nu}, \quad (8.26)$$

zodat volgt:

$$\epsilon(T, \nu) = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (8.27)$$

hetgeen de wet van Wien oplevert.

In 1900 doen Rubens en Kurlbaum precisie-experimenten [3] die aantonen dat de wet van Wien bij lage frequenties afwijkt van de metingen. Het blijkt dat bij lage frequenties de functie  $f$  van Wien evenredig moet zijn met  $T/\nu$ , zodat daar moet gelden:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} u(T, \nu) = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT, \quad (8.28)$$

de relatie opgesteld door Rayleigh. Hieruit volgt via de relatie:

$$\frac{ds}{d\epsilon} = \frac{1}{T}, \quad (8.29)$$

dat moet gelden:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \epsilon(T, \nu) = kT. \quad (8.30)$$

Planck knoopt dan de twee regimes aan elkaar door te interpoleren en komt zo op de formule:

$$\epsilon(T, \nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (8.31)$$

Voor de stralingsformule betekent dat:

$$u(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (8.32)$$

Deze relatie gaat over in de wet van Rayleigh als  $h\nu/kT \ll 1$  en in de wet van Wien als  $h\nu/kT \gg 1$ . Deze formule is op 19 oktober 1900 door Planck aan het natuurkundig genootschap in Berlijn medegedeeld.

Tussen 19 oktober en 14 december 1900 lukt het Planck een theoretische afleiding te produceren voor deze uitdrukking. Zijn afleiding gaat vergezeld door de volgende opmerkelijke woorden:

*Kort samengevat kan ik de gehele daad als een wanhoopsdaad aanduiden. Ik ben immers van nature vreedzaam en afkerig van bedenkelijke avonturen. Echter een theoretische duiding moest tegen elke prijs gevonden worden, al zou die nog zo hoog zijn. De beide hoofdwetten*

van de *thermodynamica* schenen mij het enige toe dat onder alle omstandigheden moet worden vastgehouden. Voor het overige was ik bereid tot ieder offer aan mijn tot nu toe geldende fysische overtuigingen.

De wanhoopsdaad waaraan Planck refereert is het gebruik van de statistische fysica van Boltzmann, die hij verfoeide, en het ad hoc invoeren van energiequanta waaruit de straling is opgebouwd.

In de afleiding van Planck [4] gaat hij uit van  $N$  oscillatoren (resonatoren noemt hij ze zelf) met een gemiddelde energie per oscillator van  $\tilde{u}$ . Het systeem wordt een macroscopische energie  $U = n\tilde{u}$  toegedacht. De energie  $U$  wordt nu opgedeeld in  $P$  energiequanta ter grootte  $\epsilon$ , zodat  $U = P\epsilon$ . Vervolgens wordt het aantal microtoestanden geteld om met behulp van Boltzmann een entropie af te leiden. De telprocedure werkt als volgt: De  $N$  oscillatoren worden op een rij gelegd. De energiequanta worden daartussen verdeeld, waarbij de quanta tussen de oscillatoren  $k$  en  $k + 1$  worden ingedeeld bij  $k + 1$ . Als de laatste oscillator vastligt (de totale energie ligt immers vast), dan kunnen  $P$  quanta en  $N - 1$  oscillatoren verdeeld worden over  $N - 1 + P$  posities en is het aantal mogelijkheden  $(N - 1 + P)!$ . Echter zowel de oscillatoren als de quanta zijn ononderscheidbaar en we moeten daarvoor corrigeren, zodat het totaal aantal mogelijkheden wordt:

$$\frac{(N - 1 + P)!}{(N - 1)!P!}. \quad (8.33)$$

De entropie wordt dan met behulp van Boltzmann en de relatie van Stirling (de 1 wordt ten opzichte van de  $N$  verwaarloosd):

$$S = kN \left[ \left(1 + \frac{P}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{P}{N}\right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right]. \quad (8.34)$$

De totale energie is:

$$U = N\tilde{u} = P\epsilon, \quad (8.35)$$

zodat

$$\frac{P}{N} = \frac{\tilde{u}}{\epsilon}. \quad (8.36)$$

Voor de entropie per oscillator,  $s = S/N$ , volgt dan:

$$s = k \left[ \left(1 + \frac{\tilde{u}}{\epsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{\tilde{u}}{\epsilon}\right) - \frac{\tilde{u}}{\epsilon} \ln \frac{\tilde{u}}{\epsilon} \right]. \quad (8.37)$$

De temperatuur volgt dan uit:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \tilde{u}} = k \left[ \frac{1}{\epsilon} \ln \left(1 + \frac{\tilde{u}}{\epsilon}\right) - \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{\tilde{u}}{\epsilon} \right] = \frac{k}{\epsilon} \ln \left( \frac{\epsilon}{\tilde{u}} + 1 \right) \quad (8.38)$$

waaruit  $\tilde{u}$  op te lossen is als:

$$\tilde{u} = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (8.39)$$

De energie  $\tilde{u}$  is die per oscillator. De dichtheid van oscillatoren met frequentie  $\nu$  was al afgeleid in vergelijking 8.14. Als we die dichtheid vermenigvuldigen met de energie per oscillator krijgen we:

$$u(T, \nu) = N(\nu)\tilde{u}(T, \nu) = \left(\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\right) \left(\frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}\right) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2 \epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (8.40)$$

Dit is precies de uitdrukking voor de interpolatieformule 8.32 als voor de energie van de quanten gekozen wordt:

$$\epsilon = h\nu. \quad (8.41)$$

Als nu de continuüm limiet wordt genomen  $\epsilon \rightarrow 0$  dan resulteert de wet van Rayleigh-Jeans. Deze was niet goed en de limiet kan dus kennelijk niet worden genomen. Dit betekent dat de limiet  $h \rightarrow 0$  niet kan worden genomen en dat derhalve  $h > 0$  een nieuwe natuurconstante is die in de procedure is geïntroduceerd. Dit is de constante van Planck. Bovenstaande afleiding toont aan dat de correcte stralingswet kan worden afgeleid als wordt aangenomen dat het stralingsveld is gequantiseerd in energiepakketjes  $\epsilon = h\nu$ . De afleiding verder geheel thermodynamisch/statistisch fysisch van aard en doet geen beroep op interacties tussen individuele deeltjes.



## Opgaven

8.1: Bewijs dat voor een zwarte straler geldt:

(a)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}CT^3$ ;

(b)  $VT^3$  is constant bij een isentropische toestandsverandering;

(c)  $Q = \frac{4}{3}CT^4(V_2 - V_1)$  bij een reversibele isotherme toestandsverandering van volume  $V_1$  naar volume  $V_2$ .

8.2: Opgave 40.1 uit Serway 6th edition.

The human eye is most sensitive to 560 nm light. What is the temperature of a black body that would radiate most intensely at this wavelength ?

8.3: Opgave 40.8 uit Serway 6th edition.

A sodium-vapor lamp has a power output of 10.0 W. Using 589.3 nm as the average wavelength of this source, calculate the number of photons emitted per second.

8.4: Laat zien dat bij korte golflengtes of bij lage temperatuur de stralingswet van Planck overgaat in die van Wien.

Laat zien dat bij lange golflengtes of hoge temperatuur de stralingswet van Planck overgaat in die van Rayleigh-Jeans.



# Bibliografie

- [1] Raymond A. Serway en John W. Jewett Jr., *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, 6<sup>th</sup> edition, Thomson, International Student Edition, ISBN 0-534-40949-0.
- [2] W. Wien, *Proceedings of the Imperial Academy of Science*, Berlin, February 9, 1893, p. 55.
- [3] H. Rubens and F. Kurlbaum, *Proceedings of the Imperial Academy of Science*, Berlin, October 25, 1900, p. 929.
- [4] M. Planck, *On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum*, *Annalen der Physik* 4 (1901) 553.