

# Inleiding Thermodynamica



# Inleiding Thermodynamica

W.H. Wisman

H.C. Meijer

G.C.J. Bart

bewerkt door Paul van der Meeren

© VSSD

Eerste druk 1990

Vierde druk 1999 - 2007

**Vijfde druk 2010**

Uitgegeven door:

VSSD

Leeghwaterstraat 42, 2628 CA Delft, The Netherlands

tel. 015 - 2782124, telefax 015 - 2787585, e-mail: [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

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

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

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

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

ISBN 978-90-6562-252-5    eboek ISBN 978-90-6562-297-6

NUR 924

Trefw.: thermodynamica

# Uit het voorwoord bij de eerste druk

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

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

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

Delft, 1990

W.H.Wisman

# Voorwoord bij de vierde druk

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

Hoofdstuk 4 is grotendeels herschreven;

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

Hoofdstuk 8 en 9 zijn grotendeels herschreven;

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

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

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

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

Delft, juni 1999

drs.W.H. Wisman

dr. H.C. Meijer

dr.ir. G.C.J. Bart

## **Voorwoord bij de verbeteringen in de vierde druk**

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

Delft, mei 2007

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

## **Voorwoord bij de vijfde druk**

In deze vijfde druk werden een aantal herschikkingen doorgevoerd. Vooreerst werd hoofdstuk 8 (thermodynamische potentiaalfuncties) uitgebreid om de fysische betekenis van de begrippen Helmholtz en Gibbs vrije energie duidelijker te maken. Tevens werd de derde hoofdwet verplaatst van hoofdstuk 12 naar hoofdstuk 9. Deze derde hoofdwet vormt immers de basis voor het berekenen van absolute entropieën en komt dus van pas bij het uitrekenen van vrije energie(verandering)en. Dit hoofdstuk is tevens uitgebreid met het vastleggen van een referentietoestand voor enthalpie-berekeningen. Tenslotte is het vroegere hoofdstuk 11 (Condensatie van verzadigde dampen) naar het einde van het boek verplaatst.

Gent, augustus 2010

prof.dr.ir. P. Van der Meeren

# Inhoud

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

5	ENTROPIE	88
5.1.	De entropie $S(V,T)$ ; Helmholtz I	88
5.2.	De entropie $S(p,T)$ ; Helmholtz II	89
5.3.	Een verband tussen $C_p$ en $C_v$	90
5.4.	De relaties van Maxwell	91
5.5.	Overzicht hoofdstuk 5	94
6	$T,S$ - EN $H,S$ -DIAGRAMMEN	95
6.1.	Arbeid en warmte in $T,S$ -Diagrammen	95
6.2.	Isobaren en isochoren in een $T,S$ -diagram	96
6.3.	Een stoomcyclus in het $T,S$ -diagram	98
6.4.	Het $H,S$ -diagram	101
6.5.	Toepassingen van het $H,S$ -diagram	104
6.6.	Het joule- en het joule-kelvin-effect	108
6.7.	Maximale arbeid	110
6.8.	Overzicht hoofdstuk 6	115
7	STANDAARD VERMOGENS- EN KOELCYCLI; ANDERE SYSTEMEN	116
7.1.	Standaard vermogenscycli	116
7.2.	De gesloten gasturbine	119
7.3.	Het rendement van de braytoncyclus	120
7.4.	De open braytonkringloop	122
7.5.	Koelprocessen	124
7.6.	Adiabatische compressie met tussenkoeling	127
7.7.	Overzicht hoofdstuk 7	128
8	DE THERMODYNAMISCHE POTENTIALFUNCTIES	129
8.1.	De inwendige energie en enthalpie	129
8.2.	De Helmholtz en Gibbs vrije energie	130
8.3.	Opnieuw de relaties van Maxwell	136
8.4.	Het energiminimum beginsel	137
8.5.	Stabiliteitscriteria	140
8.6.	Statistische thermodynamica	143
8.7.	De toestandssom voor een ideaal gas	146
8.8.	Overzicht hoofdstuk 8	149
9	DE DERDE HOOFDWET	150
9.1.	Het theorema van Nernst	150
9.2.	Affiniteit versus snelheid van een omzetting	151
9.3.	Voorspellingen en toetsingen van de Derde Hoofdwet	152
9.4.	De absolute entropie en de standaardenthalpie	154
9.5.	De absolute - en de standaardenthalpie?	156
9.6.	Overzicht hoofdstuk 9	159
10	DE CHEMISCHE POTENTIALAAL	160



10.1.	Definitie van de chemische potentiaal	160
10.2.	Partiële grootheden	162
10.3.	Speciale relatie tussen chemische potentiaal en gibbsfunctie	165
10.4.	Toepassingen van de chemische potentiaal	168
10.5.	Overzicht hoofdstuk 10	170
11	FASEOVERGANGEN	171
11.1.	Fase-evenwicht	171
11.2.	De vergelijking van Clausius-Clapeyron	173
11.3.	De faseregels van Gibbs	174
11.4.	Een discontinuïteit in het volume	176
11.5.	Een discontinuïteit in de entropie	178
11.6.	Overzicht hoofdstuk 11	180
12	MENGSELS, LEGERINGEN EN OPLOSSINGEN	181
12.1.	Oplossingen en fase-evenwichten	181
12.2.	Partiële molaire volumina	182
12.3.	De hefboomregel van Gibbs-Duhem	184
12.4.	De algemene Gibbs-Duhem-relatie	185
12.5.	Mengsels van ideale gassen	186
12.6.	Verdunde oplossingen	189
12.7.	De eerste wet van Raoult	191
12.8.	De osmotische druk	192
12.9.	Overzicht hoofdstuk 12	193
13	VLOEISTOFMENGSELS IN EVENWICHT MET HUN DAMPEN; NIET-IDEALE OPLOSSINGEN	194
13.1.	De wet van Duhem-Margules	194
13.2.	Ideale vloeistofmengsels	196
13.3.	Niet-ideale vloeistofmengsels	197
13.4.	Fugaciteit	199
13.5.	Ontmengen	200
13.6.	Overzicht hoofdstuk 13	201
14	VORMINGSENTHALPIE EN REACTIEWARMTE; CHEMISCH EVENWICHT	202
14.1.	Reactie-enthalpie	202
14.2.	Dissociatie-enthalpie	204
14.3.	De voortgang van chemische reacties	206
14.4.	Chemisch evenwicht bij reacties tussen ideale gassen en bij standaardtemperatuur en -druk	209
14.5.	De invloed van druk- en temperatuurverandering op de ligging van een evenwicht	210
14.6.	Chemische evenwichten in de gasfase bij andere temperaturen dan de standaardtemperatuur	211
14.7.	Heterogene evenwichten	212

14.8.	Overzicht hoofdstuk 14	213
15	ANDERE THERMODYNAMISCHE SYSTEMEN	214
15.1.	Elastische deformatie	214
15.2.	De thermodynamica van het rekstrookje	215
15.3.	De elektrochemische potentiaal	218
15.4.	Elektrische elementen en brandstofcellen	219
15.5.	Transformaties	224
15.6.	Magnetische arbeid	226
15.7.	Magnetische koeling	229
15.8.	Overzicht hoofdstuk 15	231
16	ELEKTROMAGNETISCHE STRALING	232
16.1.	Temperatuurstraling	232
16.2.	Stralingstemperatuur	234
16.3.	De wetten van Kirchhoff en Lambert	236
16.4.	Stralingsdruk	238
16.5.	De wet van Stefan-Boltzmann	239
16.6.	De wetten van Wien	242
16.7.	De wet van Stefan-Boltzmann in het heelal	247
16.8.	Overzicht hoofdstuk 16	248
17	CONDENSATIE VAN VERZADIGDE DAMPEN	249
17.1.	Oppervlakverschijnselen bij vloeistoffen	249
17.2.	Druppels in verzadigde damp; condenseren	251
17.3.	Het ontstaan van druppels in een verzadigde damp	253
17.4.	Condensatie om een geladen deeltje	255
17.5.	Overzicht hoofdstuk 17	256
APPENDIX		257
	De min-één regel	257
INDEX		259

# 1

## Inleiding

### 1.1. Wat is thermodynamica?

De belangrijkste onderdelen van de klassieke, macroscopische natuurkunde zijn mechanica, elektriciteitsleer en thermodynamica. Als we spreken van “macroscopische natuurkunde” dan bedoelen we de natuurkunde waarin de moleculaire structuur van de materie niet expliciet zichtbaar is. De constanten van Boltzmann<sup>1</sup> en van Planck<sup>2</sup> en de lading van een elektron spelen geen rol in de beschrijving van de natuur en materie doet zich aan ons voor als een continuüm.

De moleculaire structuur van de materie uit zich wel impliciet, namelijk in het onderscheid dat we maken tussen de genoemde onderdelen van de macroscopische natuurkunde. In een stuk van een vaste stof bewegen de moleculen waaruit deze stof is opgebouwd voortdurend. Is de stof als geheel in rust, dan geldt voor de gemiddelde snelheid van de moleculen:

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$$

Is de stof niet in rust, dan geldt dit niet, maar is er sprake van een beweging van en/of rondom het massamiddelpunt. De *mechanica* houdt zich bezig met deze beweging.

Moleculen en atomen zijn opgebouwd uit elektrisch geladen deeltjes, kernen en elektronen. Deze kunnen bewegen onder de invloed van elektrische en magnetische velden. Dit is de oorzaak van de macroscopische elektrische en magnetische verschijnselen die de materie vertoont. De *macroscopische elektriciteitsleer* beschrijft die beweging voorzover die zich uit in de stof als geheel.

*Thermodynamica*, tenslotte, houdt zich bezig met de ongeordende, chaotische component van de beweging van de moleculen. De energie die daaraan is verbonden interpreteren we als warmte; botsingen van gasmoleculen met de wand van het vat waarin het gas zich bevindt ervaren we als druk. Botsingen van moleculen met elkaar kunnen chemische reacties doen verlopen.

Omdat de moleculaire structuur verwaarloosd wordt, maakt het niet uit of warmte beschouwd wordt als een vorm van energie-overdracht of als een substantie, zoals men vroeger dacht (“caloric” (Engels) of “calorique” (Frans)). Het taalgebruik is

---

1 Constante van Boltzmann:  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K; genoemd naar Ludwig Eduard Boltzmann (Oostenrijk) (1844 – 1906)

2 Constante van Planck:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js; genoemd naar Max Carl Ludwig Planck (Duitsland) (1859 – 1947) Nobelprijs 1918

vaak gebaseerd op de laatste opvatting (warmte “stroomt”!), maar een belangrijk deel van de thermodynamica gaat over de transformatie van warmte in arbeid of omgekeerd. Met de mogelijkheid van zo’n omzetting is de opvatting van warmte als substantie niet te rijmen.

Het idee van warmte als een vorm van energie is oud, maar meestal overheerste de “substantietheorie”. Pas aan het eind van de 18e eeuw is met succes op deze opvatting kritiek uitgeoefend. Een van deze critici was Benjamin Thompson<sup>3</sup>. Op grond van zijn ervaring bij het uitboren van kanonlopen, waarbij warmte vrij komt, was hij tot die conclusie gekomen. Omstreeks dezelfde tijd had Black<sup>4</sup>, de grondlegger van de calorimetrie (zie § 2.1), vastgesteld dat voor het smelten van ijs warmte nodig was. Een vloeistof bevatte blijkbaar meer “caloric” dan vaste stof. In 1814 toonde Davy<sup>5</sup> aan dat ijs beneden 0 °C tot smelten kan worden gebracht door twee stukken ijs langs elkaar te wrijven. Daarmee was er een tegenspraak: enerzijds wordt door wrijving ‘caloric’ vrij gemaakt, anderzijds wordt hier ‘caloric’ gebonden aan water.

Het is nu mogelijk de thermodynamica te behandelen, hetzij uitgaande van de beweging van de atomen, hetzij uitgaande van macroscopische grootheden. In het laatste geval gaat men uit van verschijnselen of fenomenen als druk, volume, temperatuur. Deze benadering heet dan ook de *fenomenologische thermodynamica*. De andere benadering noemt men de *statistische thermodynamica* of *statistische mechanica*. Wij zullen ons in het algemeen beperken tot de fenomenologische thermodynamica.

Aanvankelijk ging de moleculaire thermodynamica een weg die los stond van de fenomenologische. Pas in deze eeuw kwamen zij vooral door het werk van Boltzmann op één lijn. Opmerkelijk is wel dat de moleculair-theoretische benadering al heel oud is. Reeds Beeckman<sup>6</sup> ontwikkelde in de jaren 1612-1629 een consistent moleculair-theoretisch model voor de bouw van de materie. In 1738 liet Bernoulli<sup>7</sup> zien, dat de door een gas uitgeoefende druk volledig verklaard kan worden door te letten op de beweging van de moleculen.

De fenomenologische thermodynamica kreeg in het begin van de 19e eeuw een sterke impuls, omdat men met de opkomst van de stoommachine belangstelling kreeg voor een begrip als nuttig effect (*rendement*). Carnot<sup>8</sup> introduceerde de naar hem genoemde kringloop met het hoogst mogelijke rendement, aan de hand van de

---

<sup>3</sup> Benjamin Thompson (USA) (1753 – 1814); als Graaf Rumford in dienst van het Koninkrijk Beieren.

<sup>4</sup> Joseph Black (Groot-Brittannië) (1728 – 1799)

<sup>5</sup> Sir Humphrey Davy (Groot-Brittannië) (1788 – 1829)

<sup>6</sup> Isaac Beeckman (Nederland) (1588 – 1637)

<sup>7</sup> Daniël (I) Bernoulli (Zwitserland) (1700 – 1782)

<sup>8</sup> Nicolas Léonard Sadi Carnot (Frankrijk) (1796 – 1832)

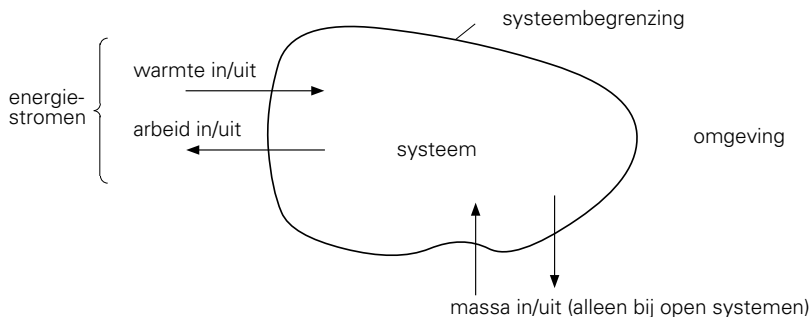
processen in een zuigerstoommachine; omstreeks 1850 ontwikkelden Clausius<sup>9</sup> en Kelvin<sup>10</sup> het begrip *entropie*. Dit bleek het sleutelbegrip uit de thermodynamica te zijn; we zullen het in hoofdstuk 4 invoeren. Het bleek mogelijk de thermodynamica toe te passen op meer gebieden; zo pasten Gibbs<sup>11</sup> en Van der Waals<sup>12</sup> de thermodynamica met vrucht toe op fase-overgangen en op mengsels van twee of meer vloeistoffen.

## 1.2. Systemen en definities

Alle eigenschappen van systemen kunnen onderwerp zijn van thermodynamische beschouwingen. We zullen ons voorlopig beperken tot thermische eigenschappen; later zullen we op mechanische, magnetische of elektrische eigenschappen terugkomen. Maar allereerst geven we enkele definities.

Men spreekt in de thermodynamica steeds over een *systeem*. Een systeem is dat deel van het heelal waarop men zijn aandacht richt.

De rest van het heelal is de *omgeving*; de wisselwerking tussen systeem en omgeving wordt bepaald door de *wand* (al dan niet materiëel) die het systeem omsluit. Wisselwerkingen als warmte en arbeid bestaan alleen als *wandoverschrijdende energieën*. Maar er kan ook massa uitgewisseld worden of elektrische lading. De eigenschappen van de wand zijn dus erg belangrijk.



Figuur 1.1. Een systeem en zijn omgeving.

Als de wand geen warmte doorlaat, noemt men de wand *adiathermaan*; het systeem noemt men dan *adiabatisch*.

Als de wand geen materie doorlaat noemt men het *gesloten*.

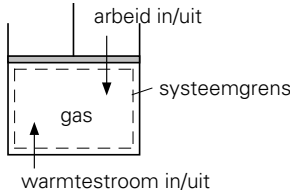
Een gesloten, adiabatisch systeem is een *geïsoleerd* systeem. In alle gevallen (adiabatisch, gesloten of geïsoleerd) veronderstellen we dat het systeem wel arbeid op de omgeving kan verrichten.

<sup>9</sup> Rudolph Julius Emmanuel Clausius (Duitsland) (1822 – 1888)

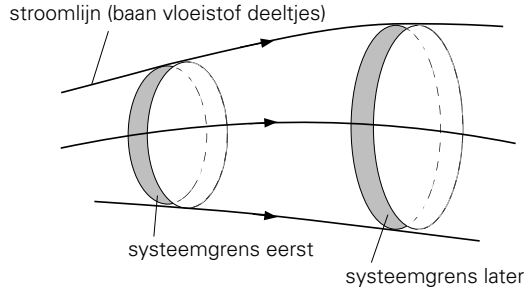
<sup>10</sup> William Thomson (later: Lord Kelvin of Largs) (Groot-Brittannië) (1824 – 1907)

<sup>11</sup> Josiah Willard Gibbs (USA) (1839 – 1903)

<sup>12</sup> Johan Diderik van der Waals (Nederland) (1837 – 1923) Nobelprijs 1910

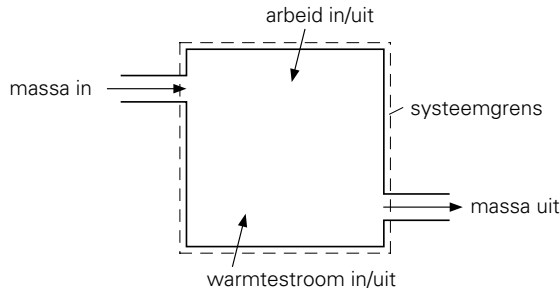


Figuur 1.2. Gesloten systeem met flexibele, materiële wand.



Figuur 1.3. Gesloten systeem met immateriële wand

De wand om een gesloten systeem kan zoals gezegd een immateriële wand zijn. Een systeem dat materie kan uitwisselen met zijn omgeving is een *open systeem*.



Figuur 1.4. Open systeem met vaste, materiële wand.

Een systeem dat warmte kan uitwisselen met de omgeving is omgeven door een *diathermane* wand.

Een systeem kan bestaan uit verschillende chemische stoffen of *componenten*. Die kunnen in de loop van de tijd met elkaar reageren; er spelen zich dan chemische *reacties* af. Bovendien kan een zuivere stof (component) in verschillende *fasen* voorkomen. Vast, vloeibaar en gasvormig zijn de meest bekende voorbeelden.

Elk systeem verkeert te allen tijde in een bepaalde *toestand*. Het is echter niet altijd mogelijk zo'n toestand vast te leggen door een beperkt aantal voor dat systeem kenmerkende variabelen. Maar in sommige toestanden kan het systeem onbeperkt lang verblijven: men spreekt dan van een *evenwichtstoestand*. In zo'n toestand kan het systeem beschreven worden door slechts enkele grootheden, de *toestandsgrroot-heden*, die ook alleen dan betekenis hebben. Al dan niet ten gevolge van uitwendige oorzaken kan echter ook een *toestandsverandering* optreden. Een aaneensluitende reeks van toestandsveranderingen noemt men een *proces*. Het vakgebied thermodynamica houdt zich bezig met het beschrijven van dergelijke processen.

### 1.3. Eenheden en symbolen

Voor de eenheden zullen we gebruik maken van het “Système International d’Unités”, SI, zoals dat vastgesteld is door de “Conférence Générale des Poids et Mesures” (CGPM). De voor ons van belang zijnde basiseenheden zijn:

lichtsnelheid, kilogram, seconde, ampère en kelvin

Dit betekent dat de eenheid voor arbeid, energie en warmte de joule<sup>13</sup> (J) is. De eenheid van druk is de newton<sup>14</sup> per m<sup>2</sup> of de pascal<sup>15</sup> (Pa). De atmosfeer is verdwenen als toegelaten eenheid van druk. Hij kan vervangen worden door:

- 101 325 Pa. Dit is exact 1 standaardatmosfeer.
- 1013 hPa; 1 hPa = 1 hectopascal = 100 pascal. Dit is vrijwel 1 atmosfeer.
- 10<sup>5</sup> Pa. Dit is de “bar” en wat kleiner dan 1 atmosfeer.

Wij zullen, als dat nodig is, meestal gebruiken 1013 hPa. De eenheid van temperatuur, tenslotte, is de kelvin (K); een temperatuurverschil van 1 graad celsius<sup>16</sup> (°C) is even groot als een van 1 kelvin maar de kelvinschaal en de celsiusschaal hebben een verschillend nulpunt. Men vindt de temperatuur in °C door van de temperatuur in kelvin 273,15 af te trekken:

$$t[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15 \quad (1.1)$$

Meestal verwaarloost men de cijfers achter de komma en gebruikt men het getal 273. De temperatuur in graden fahrenheit<sup>17</sup> (°F) volgt weer uit die in graden celsius:

$$\theta[^\circ\text{F}] = \frac{9}{5} t[^\circ\text{C}] + 32$$

De temperatuur in rankine<sup>18</sup> (R) volgt uit die in kelvin:

$$\theta[\text{R}] = \frac{9}{5} T[\text{K}]$$

Van deze temperatuurschalen zal naast de kelvinschaal alleen de celsiusschaal overblijven. De andere temperatuurschalen moeten verdwijnen, al worden de graad fahrenheit en de rankine vooral in de U.S.A. nog frequent gebruikt. De graad réaumur<sup>19</sup> [°R] heeft alleen nog historische betekenis:

$$\theta[^\circ\text{R}] = \frac{4}{5} t[^\circ\text{C}]$$

<sup>13</sup> James Prescott Joule (Groot-Brittannië) (1818 – 1889)

<sup>14</sup> Isaac Newton (Groot-Brittannië) (1642 – 1727)

<sup>15</sup> Blaise Pascal (Frankrijk) (1623 – 1662)

<sup>16</sup> Anders Celsius (Zweden) (1701 – 1744)

<sup>17</sup> Daniël Gabriël Fahrenheit (Duitsland) (1686 – 1736)

<sup>18</sup> William John Macquorn Rankine (Groot-Brittannië) (1820 – 1872)

<sup>19</sup> René Antoine Ferchault, seigneur de Réaumur (Frankrijk) (1683 – 1757)

Voor de keuze van symbolen zullen we ons zoveel mogelijk laten leiden door de aanbevelingen van de “Commission for Symbols, Units, Nomenclature, Atomic Masses and Fundamental Constants” (de SUN/AMCO Commission) van de “International Union of Pure and Applied Physics” (IUPAP) uit 1987. Het symbool voor arbeid is zodoende  $W$ , dat voor warmte  $Q$ .  $W$  staat voor de *door* het systeem verrichte arbeid<sup>20</sup>,  $Q$  voor de *aan* het systeem toegevoerde warmte. Voor de temperatuur in kelvin gebruikt men  $T$ ; de temperatuur in °C geeft men aan met  $t$  of  $\theta$ , met dien verstande dat als tevens de tijd optreedt, de  $t$  is gereserveerd voor de tijd. Overige begrippen en hun symbolen zullen ter plaatse worden ingevoerd.

## 1.4. Thermisch evenwicht

“Warm” en “koud” zijn subjectieve begrippen. Willen we ze kunnen gebruiken dan moeten we ze objectiveren en, vooral, kwantificeren.

Beschouw een systeem dat zich bevindt in een “koude” omgeving en meet een aantal voor dat systeem karakteristieke variabelen (bijvoorbeeld druk, volume, elektrische geleiding) Breng vervolgens dat systeem over naar een “warme” omgeving en meet opnieuw die variabelen. De waarde van die variabelen zal blijken te veranderen, maar na verloop van tijd is de verandering voltooid. Blijkbaar bereikt elk systeem, geplaatst in een bepaalde omgeving, een toestand waarbij de fysische eigenschappen niet meer veranderen. Men zegt dan dat het systeem in *thermisch evenwicht* is met zijn omgeving.

Het blijkt dat, afhankelijk van de wand die systeem en omgeving scheidt, het bereiken van die toestand van thermisch evenwicht korter of langer duurt. Hieruit volgt een definitie van een adiathermane wand die beter is dan die in § 1.2; het begrip “warmte” dat we daar gebruikten is nog niet gedefinieerd.

*Een systeem omgeven door een adiathermane wand heeft geen thermisch contact met de omgeving en kan daarmee dus niet via uitwisseling van warmte in thermisch evenwicht komen.*

Beschouw drie systemen, A, B en C, gescheiden van de omgeving door een adiathermane wand (zie figuur 1.5). A en B zijn van elkaar gescheiden door een adiathermane wand; tussen A en C en tussen B en C bevindt zich een diathermane wand (figuur 1.5a).

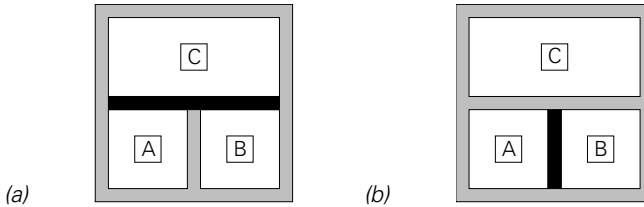
Na enige tijd is C in thermisch evenwicht met A en met B. Breng nu A en B met elkaar in diathermaan contact (figuur 1.5b): het blijkt dat ook A en B met elkaar in

---

<sup>20</sup> Voor het teken van de arbeid  $W$  zijn twee conventies in gebruik: 1)  $W$  is de *door* het systeem aan de omgeving geleverde arbeid: de technische motorconventie, 2)  $W$  is de *op* het systeem door de omgeving verrichte arbeid: de theoretische conventie. Wij zullen de technische motorconventie gebruiken..



thermisch evenwicht zijn. Dit op het eerste gezicht nogal triviale resultaat vat men samen in:



Figuur 1.5. De Nulde Hoofdwet van de thermodynamica.

*De Nulde Hoofdwet van de thermodynamica: twee systemen die elk in thermisch evenwicht zijn met een derde, zijn ook met elkaar in thermisch evenwicht.*

Dat het resultaat helemaal niet triviaal is wordt duidelijk als men zich realiseert dat op deze Nulde Hoofdwet de thermometrie is gebaseerd. De thermometer is systeem C; om vast te stellen of de lichamen A en B met elkaar in thermisch evenwicht zijn (dezelfde temperatuur hebben!) brengt men C eerst met A en dan met B in diathermaan contact. De naam Nulde Hoofdwet komt voort uit het feit dat al een Eerste en een Tweede Hoofdwet onder die namen ingeburgerd waren, voordat men zich realiseerde dat deze ‘Nulde’ daaraan vooraf dient te gaan.

Merk op dat deze “Hoofdwet” een postulaat is. Hij is gebaseerd op experimentele ervaringen, maar kan niet bewezen worden. Wel kan deze wet gefalsificeerd worden; als eenmaal vastgesteld wordt dat hij niet opgaat moet een nieuwe geformuleerd worden.

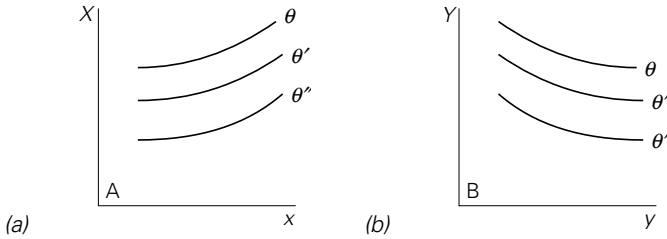
Er is een principieel verschil tussen juridische wetten en natuurwetenschappelijke wetten. Juridische wetten zijn onderling overeengekomen gedragsregels; overtreding wordt bestraft. Natuurwetenschappelijke wetten daarentegen zijn zo compact en overzichtelijk mogelijke samenvattingen van het waargenomen gedrag van de natuur. Voldoet een systeem niet aan een natuurwetenschappelijke wet, dan wordt deze wet in die vorm als onjuist beschouwd: hij is “gefalsificeerd”.

## 1.5. Het begrip temperatuur

Beschouw opnieuw de drie systemen A, B en C. Neem aan dat de toestanden van A volledig bepaald zijn door de continue en onafhankelijke variabelen  $X$  en  $x$ , die van B door  $Y$  en  $y$  en die van C door  $Z$  en  $z$ . Breng C in een bepaalde toestand, gekenmerkt door de variabelen  $Z_1$  en  $z_1$ . Eisen we nu dat A in thermisch evenwicht is met C, dan zijn  $X$  en  $x$  niet langer onbepaald; er is aan hen een voorwaarde opgelegd, waaraan een vergelijking met twee variabelen moet voldoen. Een reeks waarden voor  $X$  levert dus een reeks waarden voor  $x$ :

$$\{X_1, X_2, \dots\} \rightarrow \{x_1, x_2, \dots\}$$

Zetten we deze verzamelingen grafisch uit, dan vinden we een lijn (figuur 1.6a), waarvan de punten alle toestanden van A weergeven waarbij A in thermisch evenwicht is met die ene toestand van C. Zo'n lijn noemen we een isotherm:



Figuur 1.6. Isothermen van systeem A (a) en B (b).

*Een isotherm in een diagram is de verzameling van alle punten, die toestanden voorstellen waarbij een systeem in thermisch evenwicht is met een en slechts een toestand van een ander systeem.*

Wegens de Nulde Hoofdwet zijn al deze toestanden ook met elkaar in thermisch evenwicht. We kennen daarom aan zo'n isotherm, en dus aan die ene toestand van C, een symbool toe:  $\theta$ .

Kiezen we een andere toestand van C, dan ontstaat op dezelfde manier een andere isotherm van A, waaraan we het symbool  $\theta'$  toekennen, enzovoort. Ook kunnen we, uitgaande van deze toestanden van C, isothermen van B construeren (figuur 1.6b). Wegens de Nulde Hoofdwet zijn alle toestanden, weergegeven door punten op corresponderende isothermen, met elkaar in thermisch evenwicht. Zij hebben dus een eigenschap gemeen en die eigenschap is weergegeven door de grootte  $\theta$ . We noemen  $\theta$ : *de empirische temperatuur*.

We moeten nu een ordening aanbrengen in deze empirische temperatuur, zodanig dat:

- a. deze ordening reproduceerbaar is en
- b. energie (warmte) stroomt van hoge naar lage temperatuur.

In beginsel kan de keus bij b) ook andersom gemaakt worden. Voor de thermodynamica maakt dat niet uit; alleen de aansluiting met de dagelijkse ervaring gaat verloren.

## 1.6. De avogadrotemperatuur

Een empirische temperatuurschaal die aan de zojuist geformuleerde eisen voldoet krijgt men als volgt:

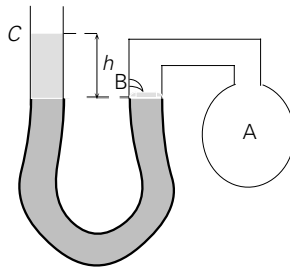
Men neemt een glazen capillair en vult dat gedeeltelijk met een vloeistof, bijvoorbeeld kwik. Als de temperatuur stijgt, blijkt de kwikdraad langer te worden, omdat kwik meer uitzet dan glas. Men zet bij de plaats waar de meniscus zich

bevindt bij de temperatuur van smeltend ijs 0 en bij de plaats waar de meniscus zich bevindt bij de temperatuur van kokend water 100. Dit zijn de *ijkpunten*. Vervolgens verdeelt men het interval in 100 gelijke delen; zo is de celsiusschaal ontstaan<sup>21</sup>. Kwik als vloeistof is bruikbaar tussen het stolpunt van kwik (−40 °C) en de temperatuur waar de dampdruk van kwik niet meer verwaarloosbaar is (circa 350 °C). Een vloeistofthermometer heeft echter een ernstig bezwaar. Vult men het capillair met een andere vloeistof, bijvoorbeeld alcohol, en gebruikt men dezelfde ijkpunten, dan is de aanwijzing van beide thermometers bij andere temperaturen dan 0 en 100 verschillend. Een vloeistofthermometer is dus beperkt bruikbaar.

Een betere temperatuurschaal, die bovendien overeenkomt met de later in te voeren thermodynamische- of kelvinschaal, is de avogadroschaal<sup>22</sup>. Men bepaalt dan de temperatuur met behulp van een gasthermometer. Het principe van een gasthermometer is geschetst in figuur 1.7. Het gas, dat als thermometerlichaam dient, bevindt zich in het vat A, dat door een dunne buis verbonden is met de buizen B en C, die onderling weer verbonden zijn door een flexibele slang. In de buizen B en C en in de slang bevindt zich kwik of een andere vloeistof. Bij de meting moet de vloeistof steeds staan tot de hoorn die in B is aangebracht, opdat het volume van het gas zo goed mogelijk constant is. De druk  $p$  van het gas is nu gelijk aan de druk van de buitenlucht, vermeerderd met de druk ten gevolge van het hoogteverschil  $h$  van de vloeistof in de beide benen:

$$p = p_0 + \rho gh$$

Hierin is  $\rho$  de massadichtheid van de vloeistof en  $g$  de lokale versnelling van de zwaartekracht.  $h$  kan positief of negatief zijn.



Figuur 1.7. De gasthermometer.

De meetprocedure is als volgt: men brengt het gas in thermisch evenwicht met water van de *tripelpunttemperatuur*. Bij die temperatuur zijn water, ijs en waterdamp met elkaar in evenwicht. Deze tripelpunttemperatuur stelt men *per definitie* gelijk aan 273,16 kelvin (273,16 K):

<sup>21</sup> Vermoedelijk heeft Celsius 100 bij het smeltpunt en 0 bij het kookpunt gezet. Pas zeven jaar later (1749) zou dat omgedraaid zijn door Carolus Linneaus (Carl von Linné (Zweden) (1707 – 1778)).

$$\theta_3 \stackrel{\text{def}}{=} 273,16 \text{ K} \quad (1.2)$$

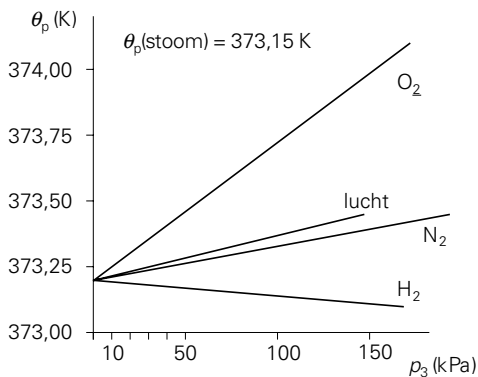
We stellen de gasdruk bij die temperatuur voor door  $p_3$ . Vervolgens brengt men de thermometer in thermisch evenwicht met het systeem waarvan de temperatuur gemeten moet worden. We meten dan een druk  $p$ . De te meten temperatuur  $\theta$  definiëren we nu door de vergelijking:

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{p}{p_3}$$

Met vergelijking 1.2 levert dit:

$$\theta = 273,16 \frac{p}{p_3} \quad (1.3)$$

Op deze relatie (1.3) is een aantal correcties nodig. Men moet corrigeren voor de uitzetting van het glas, voor de afwijkende temperatuur van het gas in de buis B enzovoort. Ernstiger is echter dat de verhouding  $p/p_3$ , en dus  $\theta$ , afhangt van de druk  $p$  in de gasthermometer. Die afhankelijkheid is voor verschillende gassen verschillend. In figuur 1.8 is de empirische temperatuur van kokend water voor verschillende gasvullingen uitgezet.



Figuur 1.8. Aanwijzing van de temperatuur van kokend water door een gasthermometer.

We zien dat wel

$$\lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p}{p_3}$$

voor alle vullingen dezelfde is. Men definieert daarom de ideaal gas- of avogadro-schaal als volgt:

De temperatuur volgens de ideaal gas- of avogadro-schaal wordt gegeven door de vergelijking:

$$\theta_A = 273,16 \lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} \quad (1.4)$$

Hoewel de thermodynamische- of kelvinschaal de officiële schaal is, wijkt deze avogadro-schaal binnen zijn definitiegebied niet van de kelvinschaal af. We noteren daarom gemakshalve:  $\theta_A = T$ .

## 1.7. De internationale temperatuurschaal: de ITS90

De gasthermometer, die leidt tot de avogadro-temperatuur, is bruikbaar als stap tussen de officiële, thermodynamische temperatuurschaal en een temperatuurmeting in de praktijk. Als snelwerkend, goed hanteerbaar meetinstrument is hij ongeschikt. Daarvoor zal men toch liever een vloeistofthermometer gebruiken, met kwik of alcohol als thermometerlichaam, of een elektrische, zoals een weerstandsthermometer of een thermokoppel.

Door het "Comité International des Poids et Mesures" was per 1-1-1968 gedefinieerd de "*Internationale Praktische Temperatuurschaal 1968*" IPTS68. Deze bestreek alle temperaturen boven 13,81 K. Daarnaast was er de "*Echelle Provisoire de Température de 1976 entre 0,5 K et 30 K*" EPT76. Deze twee zijn per 1-1-1990 vervangen door de "*Internationale TemperatuurSchaal 1990*" ITS90, die alle temperaturen boven 0,65 K vastlegt. Zoals zijn voorgangers maakt hij gebruik van redelijk eenvoudige meetmethoden. Deze zijn:

- van 0,65 K tot 24,5 K een gasthermometer,
- van 24,5 tot ca.1000 K een weerstandsthermometer,
- boven 1000 K de straling van een zwart lichaam: optische pyrometrie (zie §16.5).

Deze ITS-90 is te vinden in Tabel 1.1.

Tabel 1.1: De Internationale Temperatuurschaal ITS90

referentiepunt	thermodynamische temperatuur (K)	meetmethode
dampspanning $^3\text{He}/^4\text{He}$	0,65 tot 5	gasthermometer
tripelpunt $\text{H}_2$ <sup>(1)</sup>	13,8033	gasthermometer
dampspanning $\text{H}_2$ <sup>(5)</sup>	17	gasthermometer
dampspanning $\text{H}_2$ <sup>(1)</sup>	20,3	gasthermometer
tripelpunt Ne	24,5561	weerstandsthermometer
tripelpunt $\text{O}_2$	54,3584	weerstandsthermometer
tripelpunt Ar	83,8058	weerstandsthermometer
tripelpunt Hg	234,34156	weerstandsthermometer
tripelpunt $\text{H}_2\text{O}$	273,16 (definitie)	weerstandsthermometer
smelpunt Ga <sup>(2)</sup>	301,9146	weerstandsthermometer
stolpunt Sn <sup>(2)</sup>	505,078	weerstandsthermometer
stolpunt Zn <sup>(2)</sup>	692,677	weerstandsthermometer
stolpunt Al <sup>(2)</sup>	933,473	weerstandsthermometer
stolpunt Ag <sup>(2)</sup>	1234,93	optische pyrometer
stolpunt Au <sup>(2)</sup>	1337,33	optische pyrometer
stolpunt Cu <sup>(2)</sup>	1357,77	optische pyrometer

(1): Evenwichtconcentratie ortho- en parawaterstof.

(2): Alle metalen: zuiverheid > 99,9999 %.

(3): Alle stoffen, behalve  $^3\text{He}$  en  $^4\text{He}$ , in de natuurlijke isotopenverhouding.

(4): Nauwkeurigheid overal beter dan 50 mK.

(5):  $p = 33,306$  kPa.

## 1.8. Overzicht hoofdstuk 1

*Definities:*

Systeem-wand-omgeving; open-gesloten-adiabatisch-geïsoleerd

*Eenheden:*

Druk: pascal (Pa); temperatuur: kelvin (K); energie: joule (J)

*Temperatuur:*

*Nulde Hoofdwet;* avogadro-, absolute- of thermodynamische temperatuur, ITS90.

# 2

## Warmteleer

### 2.1. Calorimetrie

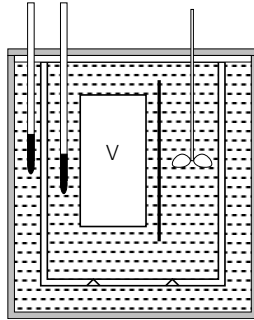
De grondlegger van de calorimetrie was Black. De door hem ingevoerde techniek noch de door hem ingevoerde begrippen zijn sindsdien wezenlijk veranderd. Als aan een lichaam (een systeem) warmte wordt toegevoerd, dan stijgt de temperatuur daarvan. Bij gelijke toegevoerde warmte is de temperatuurstijging niet voor alle lichamen dezelfde, zelfs niet als we de toegevoerde warmte betrekken op dezelfde massa's of dezelfde aantallen molen van verschillende stoffen. Het heeft dus zin na te gaan hoeveel warmte men per graad temperatuurstijging moet toevoeren. De grootheid: *benodigde warmte per graad temperatuurstijging* noemt men de *warmtecapaciteit van een lichaam*; de meting en de studie van deze warmtecapaciteiten noemt men de calorimetrie.

De eerste vraag is die naar een eenheid voor “hoeveelheid warmte”. Aanvankelijk koos men als eenheid de hoeveelheid warmte die nodig is om 1 gram water 1 °C in temperatuur te laten stijgen: de *calorie*. In de jaren 1830 – 1840 toonde Joule door een lange reeks van proeven aan dat tussen de eenheid van warmte en de eenheid van arbeid een vaste verhouding bestaat; men noemde die verhouding het *mechanisch warmte-equivalent*. Toen het inzicht verworven was dat warmte en arbeid beide een vorm van energie-overdracht zijn, was het nog slechts een kleine stap om voor warmte en arbeid dezelfde eenheid te gebruiken. Zo werd de calorie verlaten ten gunste van de joule (J);  $1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$ ;  $1 \text{ cal}_{\text{IT}} = 4,186 \text{ 88 J}$  (IT: International Steamtable),  $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,184 \text{ J}$  (th: thermo-chemisch).

Een calorimeter bestaat uit een vat, omgeven door een zo goed mogelijk adiathermane wand. In het vat bevindt zich vloeistof. De te onderzoeken stof brengt men in de calorimeter of wordt, in het geval van gassen, daar doorheen geleid. Aanvankelijk hebben calorimeter en stof een verschillende temperatuur, maar na verloop van tijd treedt thermisch evenwicht op. Uit de verandering van de temperatuur van de vloeistof in de calorimeter kan dan afgeleid worden wat de warmtecapaciteit van de te onderzoeken stof is.

#### Voorbeeld

In een calorimeter (zie figuur 2.1) bevindt zich 5 kg water met een warmtecapaciteit van  $5 \times 4,2 = 21,0 \text{ kJ/K}$ . De binnenwand van de calorimeter en de thermometer brengen de totale warmtecapaciteit op  $22,0 \text{ kJ/K}$ . De temperatuur van het water in de



Figuur 2.1. Een vloeistofcalorimeter.

calorimeter is aanvankelijk  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Men brengt in de calorimeter  $5,9\text{ kg}$  ijzer met een temperatuur van  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De eindtemperatuur blijkt  $19\text{ }^{\circ}\text{C}$  te zijn.

De warmtecapaciteit van het ijzer stellen we  $C$ . Omdat de calorimeter geen warmte kan verliezen, moet gelden:

$$\text{opgenomen warmte} = \text{afgestane warmte}$$

Dus:

$$C \times (100 - 19) = 22,0 \times (19 - 10)$$

of

$$C = \frac{198}{81} = 2,44\text{ kJ/K}$$

De warmtecapaciteit van het ijzer is dus  $2,44\text{ kJ/K}$ . Betrekken we deze warmtecapaciteit op  $1\text{ kg}$ , dan krijgen we de *specifieke warmtecapaciteit* (soortelijke warmte); die is dus:

$$c = \frac{2,44}{5,9} = 0,41\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

Omdat de relatieve molmassa van ijzer  $59$  is, is  $5,9\text{ kg}$  ijzer  $100\text{ mol}$ . Betrekken we de warmtecapaciteit op  $1\text{ mol}$ , dan vinden we de *molaire warmtecapaciteit*:

$$c_m = \frac{2440}{100} = 24,4\text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Merk op dat het symbool voor warmtecapaciteit de hoofdletter  $C$  is, maar dat men, als sprake is van een standaardhoeveelheid ( $\text{kg}$  of  $\text{mol}$ ), een kleine  $c$  gebruikt. Bij een mol kan men dan nog het aanhangsel  $m$  (van molaire) gebruiken. Deze regel geldt voor alle zogenaamde *extensiteitsgrootheden*:

*Extensiteitsgrootheden zijn grootheden waarvan de waarde evenredig is met de massa waarop zij betrekking hebben.*

We komen hierop in hoofdstuk 3 terug.



Verder is het niet gebruikelijk om zo'n groot temperatuurverschil te hanteren als in het voorbeeld is gedaan. In het algemeen hangt de warmtecapaciteit af van de temperatuur, zodat men beter kan werken met infinitesimaal kleine hoeveelheden warmte en infinitesimaal kleine temperatuurverschillen:

$$C = \left( \frac{dQ}{dT} \right)$$

In tabel 2.1 is van een aantal stoffen de molaire warmtecapaciteit weergegeven. Het valt op dat onderscheid gemaakt wordt tussen de warmtecapaciteit bij constant volume  $c_{v,m}$  en bij constante druk  $c_{p,m}$ . Het is duidelijk dat moet gelden:

$$c_{v,m} = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_{v,m}, \quad c_{p,m} = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_{p,m} \quad (2.1)$$

Tabel 2.1. Molaire warmtecapaciteiten.

stof	$c_{p,m}$ (J/mol·K)	$c_{v,m}$ (J/mol·K)	$c_{p,m} - c_{v,m}$ (J/mol·K)	$c_p/c_v$
He	20,77	12,52	8,25	1,66
Ar	20,93	12,52	8,41	1,67
H <sub>2</sub>	28,60	20,31	8,29	1,410
N <sub>2</sub>	29,06	20,77	8,29	1,404
O <sub>2</sub>	29,18	20,77	8,41	1,401
CO	29,06	20,77	8,29	1,404
CO <sub>2</sub>	36,63	28,18	8,45	1,304
CH <sub>4</sub>	35,50	27,09	8,41	1,31
Al	24,16			
Ni	25,79			
Cu	24,49			
C (diamant)	6,03			
C (grafiet)	8,54			
HgCl <sub>2</sub>	77,2			

Verder zien we dat er systeem zit in de waarden voor de molaire warmtecapaciteiten. Van gassen is de molaire warmtecapaciteit afhankelijk van het aantal atomen in een molecuul. Bij constant volume is die circa  $1.5 R^1$  voor eenatomige moleculen, circa  $2.5 R$  voor tweeatomige moleculen, circa  $3.5 R$  voor meeratomige moleculen. Voor

<sup>1</sup> Voor  $R$ : zie volgende paragraaf.

vaste stoffen en vloeistoffen is  $C_V$  niet opgegeven; het is immers vrijwel onmogelijk van dergelijke stoffen het volume constant te houden.

Voor de molaire warmtecapaciteit van vaste stoffen geldt de bekende *Wet van Dulong<sup>2</sup> en Petit<sup>3</sup>*:

*De molaire warmtecapaciteit van een stof waarvan de kristallen zijn opgebouwd uit atomen bedraagt  $3R$ , waarin  $R$  de gasconstante is.*

Omdat  $R = 8,3143 \text{ J/molK}$ , betekent dit:  $c_{p,m} = 24,94 \text{ J/molK}$ . Vergelijking met de waarden in tabel 2.1 wijst uit dat dit voor de metalen Al, Ni en Cu goed klopt, maar voor koolstof in het geheel niet. Einstein<sup>4</sup> heeft hier een uitweg gewezen, die later is verbeterd door Debye<sup>5</sup>. Voor vaste stoffen waarvan de kristallen zijn opgebouwd uit moleculen is er de *Wet van Kopp<sup>6</sup>*:

*De molaire warmtecapaciteit van een stof waarvan de kristallen zijn opgebouwd uit moleculen bedraagt  $3R$  voor elk atoom in zo'n molecuul.*

Voor een stof als kwikchloride ( $\text{HgCl}_2$ ) wordt dat dus  $3 \times 3R = 74,8 \text{ J/molK}$ , in redelijke overeenstemming met de waarde in tabel 2.1.

## 2.2. De toestandsvergelijking van een ideaal gas

Uit metingen van Boyle<sup>7</sup> en Mariotte<sup>8</sup> was al in de 17e eeuw bekend dat bij constante temperatuur het product van volume,  $V$ , en druk,  $p$ , van een afgesloten hoeveelheid gas bij benadering constant is. De avogadroschaal is zo geconstrueerd, dat druk en temperatuur evenredig zijn. Het lijkt daarom interessant om te kijken naar  $pV/T$ , uitgezet tegen  $p$ . Voor ethaan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ziet u dat in figuur 2.2, voor stikstof ( $\text{N}_2$ ) in figuur 2.3; in beide gevallen is de hoeveelheid 1 kmol.

Men stelde vast dat bij voldoende lage druk alle isothermen convergeren naar de waarde  $\frac{pV_m}{T} = 0,082 \text{ m}^3 \cdot \text{atm} / \text{kmol} \cdot \text{K}$ . Omgerekend naar SI-eenheden (dus  $v_m$  in  $\text{m}^3/\text{mol}$ ,  $p$  in  $\text{N/m}^2$ ,  $T$  in kelvin) vinden we  $\frac{pV_m}{T} = 8,314 \text{ J/molK}$ .

Het blijkt geen verschil te maken met welk gas men werkt: de uitdrukking heeft in beide gevallen dezelfde waarde. De constante stelt men voor door de letter  $R$ . De vergelijking die we hier hebben gevonden is een voorbeeld van een *toestandsvergelijking*:

<sup>2</sup> Pierre-Louis Dulong (Frankrijk) (1785 – 1838)

<sup>3</sup> Alexis Thérèse Petit (Frankrijk) (1791 – 1820)

<sup>4</sup> Albert Einstein (Duitsland, Zwitserland, U.S.A.) (1879 – 1955) Nobelprijs 1921

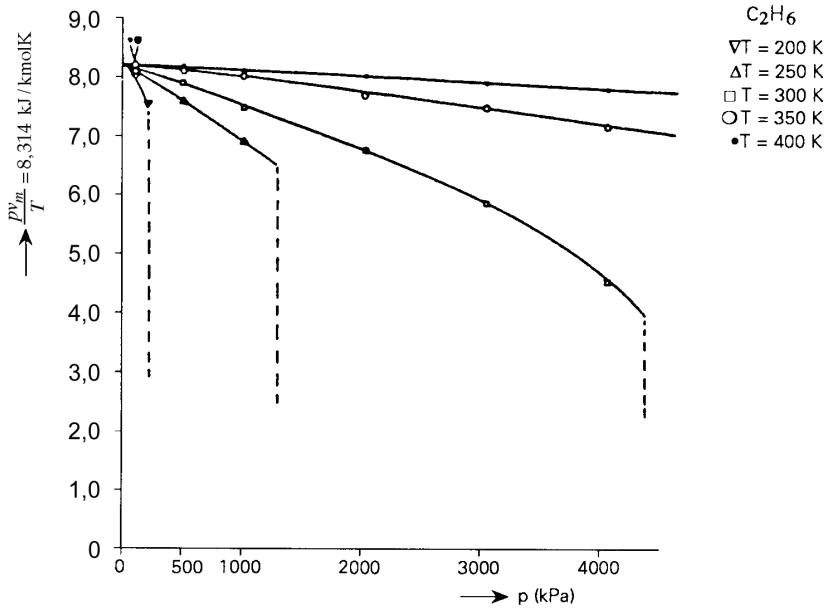
<sup>5</sup> Petrus Josephus Wilhelmus Debye (Nederland, na 1946 U.S.A.) (1884 – 1966), Nobelprijs 1936

<sup>6</sup> Hermann Kopp (Duitsland) (1817 – 1892)

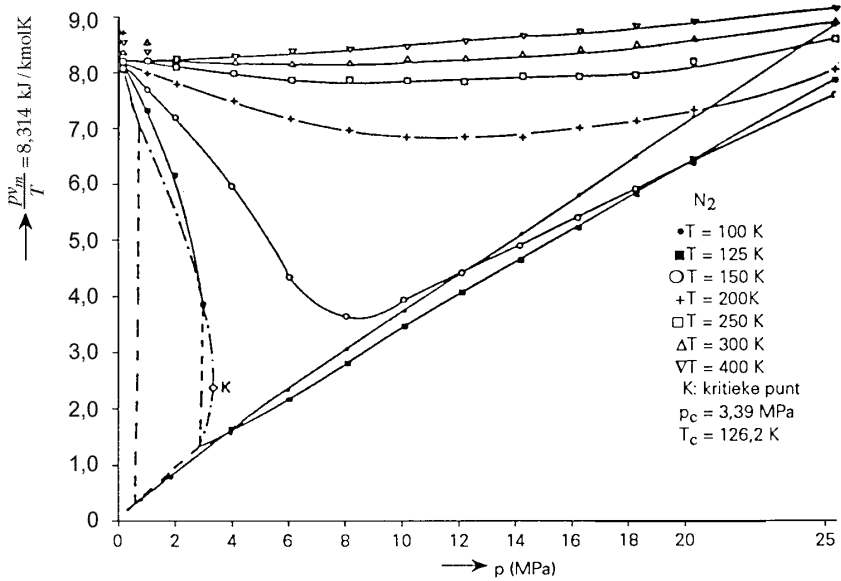
<sup>7</sup> Robert Boyle (Groot-Brittannië) (1627 – 1691)

<sup>8</sup> Edmé Mariotte (Frankrijk) (1620 – 1684)

Een *toestandsvergelijking* is een relatie tussen de een systeem kenmerkende grootheden.



Figuur 2.2.  $pv_m/T$  tegen  $p$  voor 1 kmol ethaan.



Figuur 2.3.  $pv_m/T$  tegen  $p$  voor 1 kmol stikstof.

In dit geval zijn  $p$ ,  $v$  en  $T$  de het systeem (het gas) kenmerkende grootheden. Doordat een toestandsvergelijking geldt, zijn slechts twee van de drie onafhankelijk. Omdat in beginsel voor elk systeem een toestandsvergelijking is op te stellen is het aantal onafhankelijke grootheden altijd één minder dan men zou denken.

*Van alle verdunde gassen is de toestandsvergelijking:*

$$p \cdot v_m = R \cdot T \quad (2.2)$$

met  $R = 8,314\,510 \pm 0,000\,070 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Uit de figuren 2.2 en 2.3 blijkt duidelijk dat deze toestandsvergelijking een beperkte geldigheid heeft. Er zijn twee manieren om aan die beperkte geldigheid te ontkomen.

a. Men definieert een hypothetisch gas:

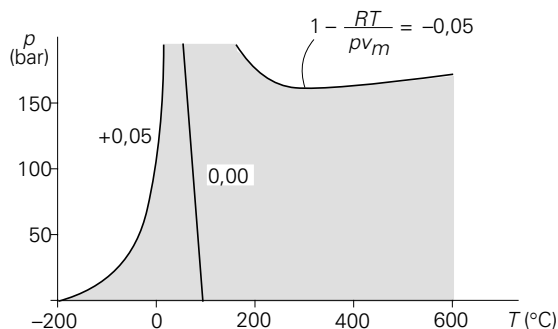
*Een hypothetisch gas dat onder alle omstandigheden voldoet aan de toestandsvergelijking  $p v_m = RT$ , noemt men een ideaal gas.*

b. Men corrigeert de vergelijking  $p v_m = RT$ :

*Aan de toestandsvergelijking voor een ideaal gas voegt men toe de compressibiliteitsfactor  $z$ :*

$$p v_m = z R T \quad (2.3)$$

In figuur 2.4 is voor lucht in een  $p, T$ -diagram uitgezet het verschil tussen 1 en  $p v_m / RT$ . Men ziet dat er een groot gebied is waar dat verschil kleiner is dan 5 %, zodat een eventuele correctie met zo'n factor heel goed mogelijk is. Chemici en chemisch technologen maken vaak gebruik van deze correctie. In de construerende technieken kan men vaak volstaan met de toestandsvergelijking zonder correctie.



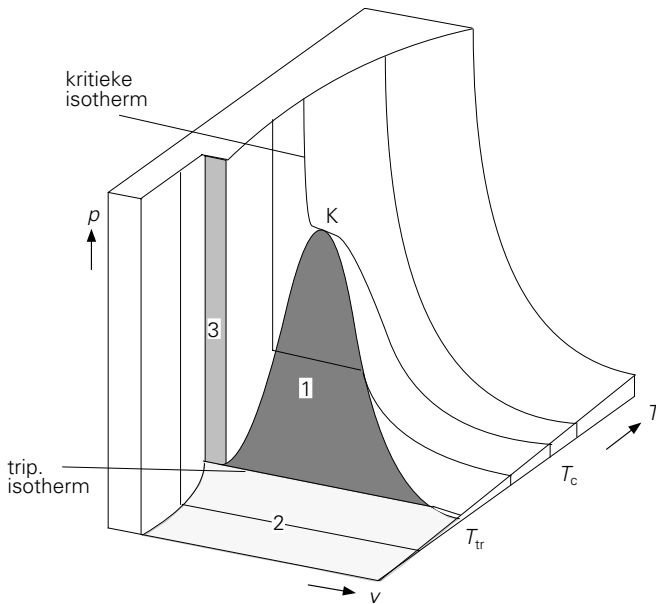
Figuur 2.4. De afwijking tussen  $p v_m$  en  $RT$  voor lucht.

### 2.3. Niet ideale media; condensatie

Zoals gezegd is de toestandsvergelijking van het ideale gas voor vele doeleinden voldoende nauwkeurig. Er zijn echter ook gevallen waarin de vergelijking niet kan voldoen. Men kan hierbij denken aan alle gevallen waarin condensatie optreedt. Dat kan bijvoorbeeld gebeuren in een stoomturbine, maar ook in een machine waarin stikstof vloeibaar wordt gemaakt. Er staan dan twee wegen open:

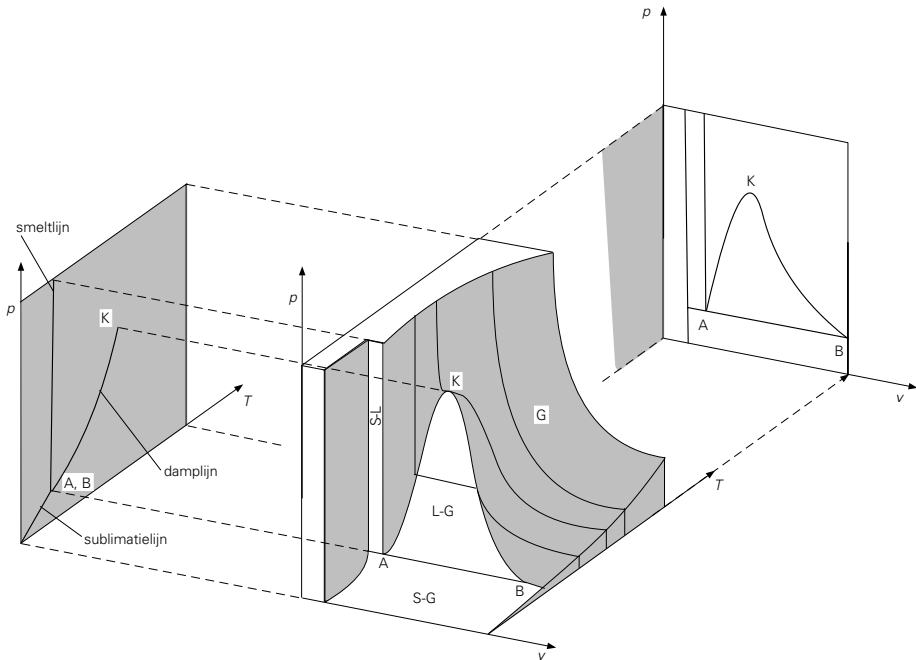
- men kan uitgaan van empirische gegevens,
- men kan trachten op theoretische gronden een betere toestandsvergelijking op te stellen.

We gaan eerst uit van empirische gegevens. Een beeld van het werkelijke gedrag van een stof krijgt men het best in een driedimensionele figuur. Langs de assen zet men dan de druk  $p$ , het volume  $V$  en de temperatuur  $T$  uit. Men krijgt zo figuur 2.5; daarin zijn aangegeven die gebieden (oppervlakken) waar twee fasen van de stof naast elkaar bestaan. Dergelijke gebieden noemt men *coëxistentiegebieden*. In deze gebieden zijn de isothermen tevens isobaren (zie hoofdstuk 11).



Figuur 2.5.  $p, V, T$ -diagram van een zuivere stof (niet op schaal). 1) vloeistof(l) + damp(g); 2) vast(s) + damp (g); 3) vast(s) + vloeistof (l).

Een driedimensionaal diagram is zinvol om het grote geheel te zien, maar ongeschikt voor praktisch gebruik. Dan gebruikt men tweedimensionele diagrammen, die men uit het driedimensionele verkrijgt door projectie op een van de drie grensvlakken. Figuur 2.6 geeft een voorbeeld.

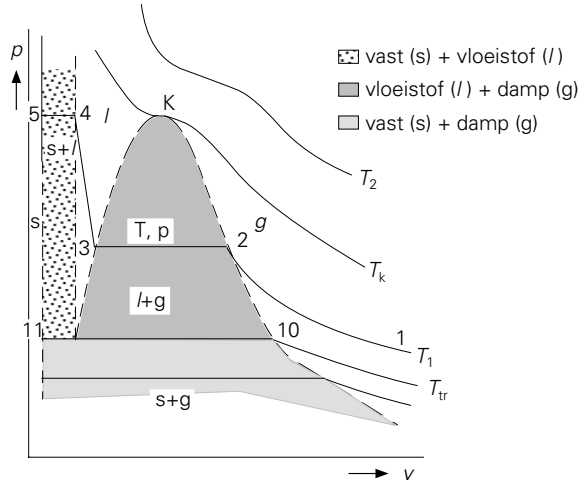


Figuur 2.6. Het  $p, V, T$ -diagram en de projecties daarvan op het  $p, T$ -vlak en het  $p, V$ -vlak.

1. Bij projectie op het  $p, T$ -vlak geeft elke isotherm/isobaar van een coëxistentiegebied één punt; elk coëxistentiegebied reduceert in het  $p, T$ -vlak dus tot een lijn: de smeltlijn, de damplijn en de sublimatielijn. De namen van de eerste twee spreken voor zich, de derde geeft het evenwicht weer tussen de vaste en de gasvormige fase. Hierop komen we in de volgende paragraaf terug; zie ook figuur 2.10.
2. Projectie van het driedimensionale patroon op het  $p, V$ -vlak geeft een grafiek die in figuur 2.7 groter is weergegeven.

In figuur 2.7 zijn de tweefasengebieden weer aangegeven door arcering. Stel dat men zich bevindt in de toestand, weergegeven door punt 1 op de isotherm  $T_1$ . Gaan we langs deze isotherm in de richting van afnemend volume dan neemt eerst de druk toe, maar vanaf de toestand die correspondeert met punt 2 blijft de druk constant. Men zegt dat in punt 2 de damp *verzadigd* is; experimenteel blijkt dat vanaf dit punt *condensatie* optreedt. Aanvankelijk is er bijna uitsluitend damp, maar gaande van 2 naar 3 ontstaat er steeds meer vloeistof. In 3 is alle damp gecondenseerd. Trachten we dan het volume te verkleinen, dan kan dat alleen ten koste van een zeer grote drukstijging, want een vloeistof is slecht samendrukbaar. Men zegt: een vloeistof is vrijwel *incompressibel*. In het  $p, V$ -diagram komt dat tot uiting in een bijna verticaal lopend vervolg 3-4 van de isotherm.

Gaan we terug, dus in de volgorde 3-2-1, dan zien we bij 3 de eerste dampbel in de vloeistof verschijnen: de vloeistof begint te *koken*. In 2 is alle vloeistof verdampt; er is nog slechts damp over, die gaande in de richting van 1 steeds meer onverzadigd wordt.



Figuur 2.7. Een  $p, v$ -diagram voor 1 kg zuivere stof. Enkele isothermen zijn getekend;  $T_2 > T_k > T_1 > T_{tr}$ . Het diagram is niet op schaal.

Het gedeelte 3-4 van de isotherm verloopt in het vloeistofgebied. Vanaf 4 begint er vaste stof te ontstaan; de stof *stolt*. In de toestand die weergegeven is door punt 5 in het diagram is alle vloeistof vast geworden. De stolling kan gebeuren in de vorm van *kristallen*. Daarin zijn de atomen of moleculen van de stof op een regelmatige manier gerangschikt: zij bevinden zich op de punten van een kristalrooster. De stolling kan echter ook leiden tot een vaste stof zonder zo'n kristalrooster. Dan spreekt men van een "*glas*".

Bestudering van figuur 2.7 levert ons nog een paar bijzonderheden:

1. de isotherm  $T_1$  bevat een deel met alleen vloeistof. Bij lagere temperatuur wordt dit vloeistofdeel korter om bij de isotherm  $T_{tr}$  geheel te verdwijnen. De temperatuur  $T_{tr}$  is een temperatuur waarbij de vaste, de vloeibare en de gasvormige fase tegelijkertijd bestaan. Overal op de lijn 10-11 is er evenwicht tussen de drie fasen, alleen de relatieve hoeveelheden van de fasen verschillen. De temperatuur  $T_{tr}$  noemt men daarom de *tripelpunttemperatuur*. Deze temperatuur kan zeer nauwkeurig en betrekkelijk eenvoudig gehandhaafd worden en dat is de reden dat men deze temperatuur als ijkpunt voor de temperatuurschaal gebruikt.
2. bij hogere temperaturen wordt het gas-vloeistof-coëxistentiegebied korter, zoals blijkt door vergelijking van de isothermen  $T_1$  en  $T_{tr}$ . De isotherm  $T_k$  heeft nog juist een horizontaal buigpunt: K. Dit punt K noemt men het *kritieke punt*; de temperatuur  $T_k$  de *kritieke temperatuur*.

Voor temperaturen boven  $T_k$  is er geen verschil tussen gas en vloeistof waar te nemen, al kan men, zoals uit de figuur blijkt, wel dichtheden bereiken die overeenkomen met vloeistofdichtheden. Aanvankelijk pogde men gassen vloeibaar te maken door ze samen te persen. Zo slaagden van Marum<sup>9</sup> (conservator van Teylers Museum in Haarlem) en Paets van Troostwijk<sup>10</sup> al in 1787 erin om ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) vloeibaar te maken. Faraday<sup>11</sup> maakte in de 19e eeuw een groot aantal gassen vloeibaar. Maar het is duidelijk dat voordat het bestaan van dit kritieke punt bekend was, verdere pogingen om gassen vloeibaar te maken door compressie moesten mislukken: men moet tenminste beneden de temperatuur  $T_k$  komen. Het bestaan van het kritieke punt is voor het eerst opgemerkt door C. Cagniard de la Tour<sup>12</sup> in 1822; de nauwkeurige experimenten van Andrews<sup>13</sup> aan  $\text{CO}_2$  in 1863 hebben  $p, V$ -diagrammen geleverd zoals in figuur 2.7. Van de gassen  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  en He dacht men aanvankelijk dat ze niet vloeibaar te maken waren; men noemde ze daarom “permanente gassen”. Als we hun kritieke temperaturen bekijken (Tabel 2.2) dan is dat geen wonder.

Tabel 2.2. Kritieke temperaturen van de zogenaamde permanente gassen.

gas	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	He
Kritieke temperatuur (K)	154,7	126,0	33,2	5,2
Kritieke temperatuur ( $^\circ\text{C}$ )	-118,4	-147,2	-240,0	-268,0

Toch bleken ook deze gassen vloeibaar te maken. In 1877 maakten Cailletet<sup>14</sup> (op 7 december) en Pictet<sup>15</sup> (op 22 december) lucht vloeibaar. In 1898 maakte Dewar<sup>16</sup> waterstof vloeibaar, in 1908 Kamerlingh Onnes<sup>17</sup> helium. Daarmee waren alle “permanente” gassen vloeibaar gemaakt.

De *dampfractie*  $x$  van een damp-vloeistof-mengsel is gedefinieerd als het aantal kg damp per kg van het mengsel. Als we het specifiek volume van de damp voorstellen door  $v_g$ , dat van de vloeistof door  $v_l$ , dan geldt voor het specifieke volume van het mengsel:  $v = x \cdot v_g + (1 - x) \cdot v_l$ . Lossen we hieruit  $x$  op dan vinden we:

$$x = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} \quad (2.4)$$

<sup>9</sup> Martinus van Marum (Nederland) (1750 – 1837)

<sup>10</sup> Adriaen Paets van Troostwijk (Nederland) (1752 – 1837)

<sup>11</sup> Michael Faraday (Groot-Brittannië) (1791 – 1867)

<sup>12</sup> Charles Cagniard de la Tour (Frankrijk) (1777 – 1859)

<sup>13</sup> Thomas Andrews (Groot-Brittannië) (1813 – 1885)

<sup>14</sup> Louis Paul Cailletet (Frankrijk) (1832 – 1913)

<sup>15</sup> Raoult Pierre Pictet (Zwitserland) (1846 – 1929)

<sup>16</sup> Sir James Dewar (Groot-Brittannië) (1842 – 1923)

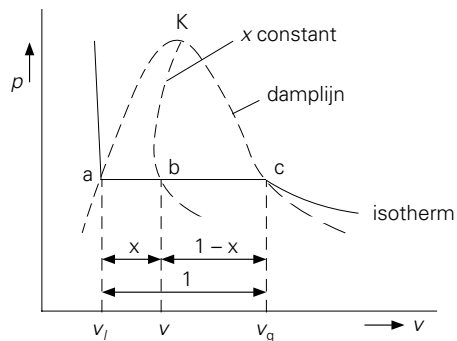
<sup>17</sup> Heike Kamerlingh Onnes (Nederland) (1853 – 1926) Nobelprijs 1913



Dit is een eerste voorbeeld van een “hefboomregel”. In hoofdstuk 13 gaan we hier nader op in.



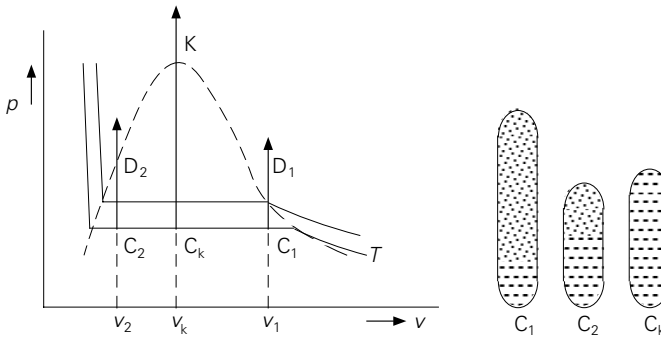
H. Kamerlingh Onnes (links, zittend) en J.D. van der Waals.



Figuur 2.8. Constructie van lijnen van constante dampfractie.

Letten we op figuur 2.8, dan zien we:  $ab : bc = x : (1 - x)$ . Met behulp van deze betrekking kan men lijnen van constante dampfractie construeren, zoals daar gedaan is.

Onderzoeken we vervolgens de toestandsverandering van een damp-vloeistof-systeem bij constant volume: een *isochorische toestandsverandering*. We denken ons het systeem opgesloten in een dichtgesmolten buisje en verwaarlozen de uitzetting van het glas. De buis bevat alleen vloeistof met de eigen damp erboven. Als we de buis verwarmen wordt de toestandsverandering in een  $p, V$ -diagram afgebeeld door een rechte, loodrecht op de  $V$ -as. We beschouwen drie buizen, verschillend in de verhouding (massa van de damp) : (massa van de vloeistof), maar met dezelfde totale massa. We geven een en ander weer in een  $p, V$ -diagram (figuur 2.9); langs de volume-as zetten we de specifieke volumina af.



Figuur 2.9. Isochorische toestandsverandering van een tweefasensysteem in drie gevallen.

Stel dat we beginnen met buisje 1 in de toestand, weergegeven door het punt  $C_1$ . Het specifieke volume  $v_1$  is groter dan het kritieke volume  $v_k$ . Bij verwarming doorloopt het systeem de toestanden op de rechte  $C_1D_1$ . Uit het  $p, v$ -diagram leest men af dat de verhouding (massa vloeistof) : (massa damp) steeds afneemt en dat in  $D_1$  alle vloeistof damp is geworden. We nemen waar dat de meniscus steeds daalt en tenslotte onderin verdwijnt.

Stel dat we beginnen met buisje 2 in de toestand weergegeven door  $C_2$ . Verwarming laat ons nu de isochoor  $C_2D_2$  doorlopen en bij  $D_2$  is alle stof vloeistof. We zien dan ook dat de meniscus steeds stijgt en bij  $D_2$  de top van de buis bereikt. Dat is het gevolg van twee concurrerende processen: door de temperatuurstijging gaat de vloeistof verdampen; door de uitzetting van de vloeistof, eveneens door de temperatuurstijging, wordt de damp gecomprimeerd. Die drukstijging doet de damp condenseren. De uitzetting van de vloeistof wint het blijkbaar.

Stel dat buisje 3 zo gevuld wordt dat het systeem een volume  $v_k$  heeft en zodanig gevuld is dat we in  $C_k$  zitten. Dan verloopt de isochorische verwarming volgens de rechte  $C_kK$ . De concurrentie tussen verdamping en uitzetting blijft nu onbeslist. De dichtheid van de vloeistof neemt af, de dichtheid van de damp neemt toe en in het kritieke punt zijn beide dichtheden gelijk. De meniscus verdwijnt omdat er geen verschil in dichtheid meer is. Immers: een meniscus is zichtbaar door het verschil in dichtheid van vloeistof en damp.

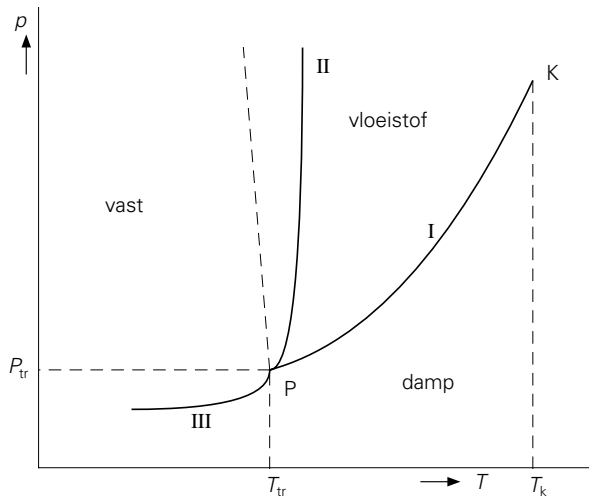
## 2.4. Het $p, T$ -diagram

Bekijken we het  $p, T$ -diagram nader, dan zien we in figuur 2.10, zoals aangekondigd, 3 grenslijnen. Grenslijn I is de damplijn, grenslijn II de smeltlijn, grenslijn III de sublimatielijn.

De lijnen komen samen in het tripelpunt P, de damplijn eindigt in het kritieke punt K.

In het diagram is naast de getrokken smeltlijn nog een smeltlijn gestippeld. Dat is een smeltlijn zoals van water. Voor water is langs de smeltlijn  $dp/dT < 0$  (evenals bij onder andere Bi, Si, Ge en Ga). Immers, bij verhoging van de druk daalt het smeltpunt. Clapeyron<sup>18</sup> heeft *experimenteel* (en alleen voor de overgang vloeistof  $\rightleftharpoons$  damp) gevonden dat de helling voldoet aan de vergelijking:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (2.5)$$



Figuur 2.10.  $p, T$ -diagram met de grenslijnen tussen de fasen.

Hierin is  $r_{1 \rightarrow 2}$  de warmte die men moet toevoeren om van fase 1 naar fase 2 te gaan.  $v_1$ , respectievelijk  $v_2$  is het specifieke volume van fase 1, respectievelijk 2. Later is gebleken dat de vergelijking geldt voor alle fase-overgangen; zie § 8.2. Men ziet gemakkelijk dat de helling van de krommen bepaald wordt door de vraag welk specifiek volume het grootst is:  $v_1$  of  $v_2$ .

### Voorbeeld

Als we van ijs (fase 1) overgaan naar water (fase 2) moet warmte worden toegevoerd. De smeltingswarmte  $r$  is dus positief. Water heeft echter een kleiner

<sup>18</sup> Benoît Pierre Emile Clapeyron (Frankrijk) (1799 – 1864)

specifiek volume dan ijs: ijs drijft op water! De noemer in de vergelijking van Clapeyron is daarom negatief, dus is voor water  $dp/dT < 0$ . Daarom daalt het smeltpunt van water als de druk stijgt. Deze smeltpuntsverlaging kan echter niet het schaatsen verklaren!

De geringe wrijving tussen ijzer en ijs doet vermoeden dat er een smeermiddel (water) aanwezig is. De drukverhoging onder de schaats van een volwassen wedstrijdschaatser bedraagt ca. 16,5 MPa; dit geeft een smeltpuntsverlaging van ongeveer 1 °C. Omdat schaatsen bij -7 °C het lichtst gaat is deze verklaring dus onvolledig of fout. Een andere verklaring stelt dat de de warmte-ontwikkeling tengevolge van de wrijving tussen schaats en ijs het ijs tot smelten brengt. Deze warmte wordt echter grotendeels door het ijzer afgevoerd naar de omgeving. Men vond dat de grenslaag ijs-lucht een vloeistofachtig karakter heeft. Bij 0 °C is die grenslaag ongeveer 50 moleculen dik, bij lagere temperatuur minder. Wellicht moet hier vooral de verklaring van de geringe wrijving worden gezocht.

In het algemeen is bij de overgang vloeistof-damp het vloeistofvolume te verwaarlozen ten opzichte van het dampvolume. Als we de vergelijking van Clapeyron betrekking laten hebben op 1 mol en we benaderen de damp door een ideaal gas, dan is

$$v_2 - v_1 \approx v_2 = \frac{RT}{p}$$

Voor vergelijking (2.5) vinden we zodoende:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r \cdot p}{RT^2}$$

waaruit volgt:

$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Stellen we ook nog  $r$  onafhankelijk van  $T$ , dan is de oplossing hiervan:

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \quad (2.6)$$

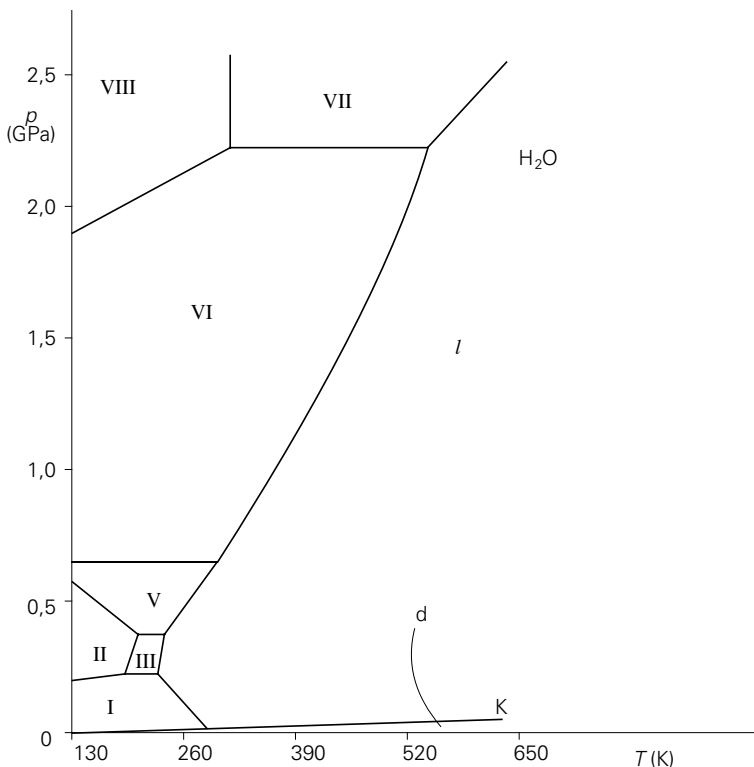
waarin moet gelden:  $B = r/R$ . Deze vergelijking beschrijft redelijk het verloop van de damplijn. De gemaakte fouten heffen elkaar blijkbaar op!

Bekijk vervolgens figuur 2.11, het fasediagram van water, gaande tot zeer hoge drukken. Het valt op dat daarin behalve de smeltlijn, de sublimatielijn en de damplijn ook lijnen voorkomen die betrekking hebben op een overgang vast-vast. Er is kennelijk een aantal vaste fasen mogelijk. Ook ziet men dat wel de smeltlijn van ijs-I een negatieve helling heeft, maar dat bij de andere smeltlijnen de helling positief is,

zoals bij vrijwel alle stoffen. De ontbrekende kristalsoort ijs-IV is metastabiel en daarom in dit evenwichtsdiagram niet opgenomen. De kristalstructuur is wel bekend.

## □ 2.5. De toestandsvergelijking van Van der Waals

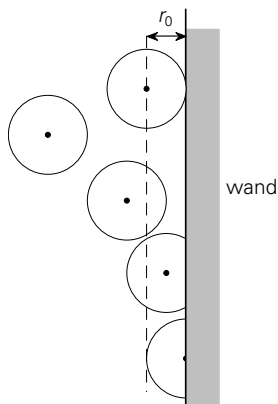
Een experimentele benadering is nooit voldoende; uiteindelijk zal men een theoretische verklaring moeten geven. Allereerst merken we op dat een toestandsvergelijking als die voor een ideaal gas nooit de verschijnselen kan beschrijven die hierboven aan de orde kwamen. Omdat  $p$ ,  $v$  en  $T$  alle in de eerste macht voorkomen is er bij gegeven waarden van twee van hen maar een enkele waarde van de derde mogelijk. Als stoffen fase-overgangen vertonen betekent dat echter dat bij constante druk en temperatuur het volume verandert van  $v_l$  tot  $v_g$ : de isothermen nemen de vorm aan zoals in figuur 2.8. Maar ook is er een kritieke temperatuur  $T_k$ , waarboven dat gas-vloeistof-traject verdwenen is. Om deze verschijnselen te beschrijven is een benadering met een hogeregraadsvergelijking nodig. Dat blijven echter altijd benaderingen; het gedrag van fluïda (een samenvattende naam van vloeistoffen en gassen) is in werkelijkheid niet met een gesloten vergelijking te beschrijven.



Figuur 2.11.  $p,T$ -diagram van water.

Het is de verdienste van Van der Waals geweest, dat hij een betrekkelijk eenvoudige vergelijking heeft opgesteld, gebaseerd op moleculair-theoretische beschouwingen, die *kwalitatief* een goede beschrijving geeft van de verschijnselen. Zijn overwegingen kunnen als volgt samengevat worden (we gebruiken molaire grootheden):

1. moleculen stoten elkaar af als ze op *zeer korte afstand* van elkaar komen. Dat betekent dat van het volume  $v_m$  van het vat waarin het gas zich bevindt, een deel niet toegankelijk is. De aanwezigheid van een molecuul op een bepaalde plaats sluit voor andere moleculen de mogelijkheid uit zich daar of in de onmiddellijke omgeving te bevinden. De ruimte waarin een molecuul zich kan bevinden is dus kleiner dan het volume  $V$  van het vat. Het uitgesloten volume noemt men het *covolume*; men geeft het aan met  $b$ . Het vrij beschikbare volume is dan  $(v_m - b)$  en de toestandsvergelijking voor een ideaal gas wordt op grond hiervan:  $p(v_m - b) = RT$ .
2. op *grotere afstand* trekken de moleculen elkaar aan met een kracht die snel afneemt als de afstand groter wordt. Men simplificeert dat door te veronderstellen dat molecuul  $\beta$  alleen dan door molecuul  $\alpha$  wordt aangetrokken als  $\beta$  zich bevindt in een bol met straal  $r$  en met  $\alpha$  als middelpunt. Men noemt die bol de *attractiesfeer*. In het inwendige van het gas zullen zich overal binnen de attractiesfeer gemiddeld evenveel moleculen bevinden, zodat het *netto-effect* van alle aantrekkingskrachten nul is. Aan de wand zullen gedeelten van de attractiesfeer in de wand steken (figuur 2.12), zodat de gasmoleculen in de daar tegenover gelegen delen van de attractiesfeer een resulterende kracht uitoefenen. Deze resultante is naar binnen gericht. Dat betekent dat in het gas een andere druk heerst dan de druk die we meten aan de wand. De drukcorrectie is, zoals blijkt uit figuur 2.12, evenredig met het aantal moleculen in een laag langs de wand, waarvan de dikte gelijk is aan de straal van de attractiesfeer.



Figuur 2.12. Moleculen en hun attractiesferen.

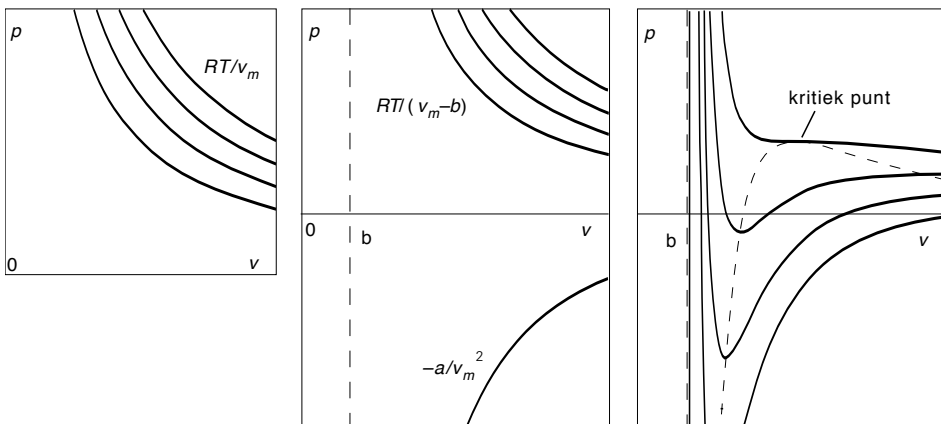
Dat betekent: evenredig met het aantal moleculen per volume, dus omgekeerd evenredig met  $v_m$ . De kracht op elk molecuul is evenredig met het aantal moleculen in de attractiesfeer; dat is nogmaals omgekeerd evenredig met  $v_m$ . Totaal resultaat: De correctie op de druk is evenredig met  $1/v_m^2$ ; bij de gemeten druk  $p$  moet een bijdrage opgeteld worden die we kunnen schrijven als  $a/v_m^2$ . De druk  $p$  moet zodoende vervangen worden door de uitdrukking  $(p + a/v_m^2)$ .

We vinden:

*De toestandsvergelijking van Van der Waals voor 1 mol luidt:*

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right)(v_m - b) = RT \quad (2.7)$$

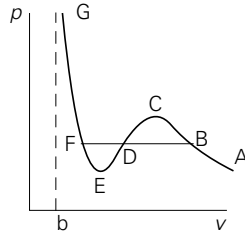
*R is de gasconstante, a en b zijn constanten die voor elk gas een andere waarde hebben.*



Figuur 2.13. Een vanderwaalsisotherm onder en net op de kritieke temperatuur.

Om isothermen volgens van der Waals (figuur 2.13) te construeren gaan we uit van de toestandsvergelijking van een ideaal gas (figuur 2.13a). De eerste verbetering  $RT/(v_m - b)$  is op te vatten als een orthogonale hyperbool, waarvan de as over een afstand  $b$  verschoven is (figuur 2.13b). De tweede term,  $-a/v_m^2$ , is negatief en heeft als asymptoten de  $p$ - en de  $v$ -as (figuur 2.13b). De som levert de krommen op uit figuur 2.13c. Inspectie van de isothermen leert ons:

1. er is een punt waar zowel de eerste afgeleide  $(\partial p/\partial v)_T = 0$  als de tweede afgeleide  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ . Dit is een buigpunt op een isotherm (zie figuur 2.13c, kritiek punt); het is het kritieke punt, waarvan eerder sprake was. De temperatuur is daar de kritieke temperatuur  $T_k$ , de druk de kritieke druk  $p_k$ , het volume het molaire kritieke volume  $v_{m,k}$ .



Figuur 2.14.  $p,v$ -diagram met een vanderwaalsisotherm.

2. voor temperaturen beneden deze kritieke temperatuur is er een gebied op een isotherm waar  $(\partial p/\partial v)_T > 0$ . Als deze afgeleide positief is, is het systeem niet stabiel. Immers: als in dat geval het volume vergroot wordt, wordt de druk groter; daardoor neemt het volume verder toe, enzovoort. Men verbindt daarom twee punten waar het systeem wel stabiel is door een lijn van constante druk. Dat gebied:  $p = \text{constant}$ ,  $T = \text{constant}$ , is het gebied waar vloeistof en damp samen bestaan: dat is het gas-vloeistofcoëxistentiegebied. De manier waarop de ligging van deze isobaar wordt bepaald komt later (§ 11.4) aan de orde.
3. het gedeelte BC is te beschouwen als oververzadigde damp. Als in dit geval condensatiekernen aanwezig zijn (bijv. geladen deeltjes), zal de damp daaromheen onmiddellijk condenseren. Men maakt hiervan gebruik in de zogenaamde ‘wilsonvat’<sup>19</sup>; zie ook § 17.4.
4. het gedeelte EF is te beschouwen als oververhitte vloeistof (Of: vloeistof met kookvertraging). Ook hier geldt dat het inbrengen van bijvoorbeeld een geladen deeltje onmiddellijk dampbellen doet optreden. Men maakt hiervan gebruik in het zogenaamde ‘bellenvat’.

De toestandsvergelijking van Van der Waals beschrijft het gedrag van een reëel gas vrij accuraat. Dit is opvallend als we er rekening mee houden dat de vergelijking van van der Waals maar twee aanpasbare constanten bevat,  $a$  en  $b$ , terwijl drie grootheden vastliggen:  $p_k$ ,  $v_k$  en  $T_k$ . Naast de vergelijking van Van der Waals is er nog een groot aantal andere vergelijkingen voorgesteld. Dieterici<sup>20</sup> stelde een vergelijking voor met eveneens twee aanpasbare constanten:

$$p \cdot (v_m - b) = RT \exp\left(\frac{-a}{v_m RT}\right)$$

Deze vergelijking geeft een behoorlijke benadering van het gedrag van gassen in de buurt van het kritieke punt. Voor drukken tot circa 25 MPa is de vergelijking van Beattie-Bridgman<sup>21</sup> goed bruikbaar; deze heeft vijf aanpasbare constanten:

<sup>19</sup> Charles Thomson Rees Wilson (Groot-Brittannië) (1869 - 1959) Nobelprijs 1927

<sup>20</sup> Conrad Heinrich Dieterici (Duitsland) (1858 - 1929)

<sup>21</sup> Percy Williams Bridgman (USA) (1882 - 1961) Nobelprijs 1946



$$pv_m^2 = RT \left( 1 - \frac{c}{v_m T^3} \right) \left( v_m + B_0 - \frac{bB_0}{v_m} \right) - A \left( 1 - \frac{a}{v_m} \right)$$

Speciaal voor koolwaterstoffen is er de vergelijking van Benedict<sup>22</sup>-Rubin-Webb. Deze gaat op voor dichtheden van ongeveer tweemaal de kritieke dichtheid en telt acht aanpasbare constanten:

$$pv_m = RT + \frac{1}{v_m} \left[ RT \left( B_0 + \frac{b}{v_m} \right) - \left( A + \frac{a}{v_m} - \frac{a\alpha}{v_m^4} \right) - \frac{1}{T^2} \left\{ C_0 - \frac{c}{v_m} \left( 1 + \frac{\gamma}{v_m^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v_m^2}\right) \right\} \right]$$

## ■ 2.6. De gereduceerde vergelijking

Uit de toestandsvergelijking volgens van der Waals volgen waarden voor de kritieke temperatuur, de kritieke druk en het kritieke volume. Om deze grootheden te berekenen schrijven we de vanderwaalsvergelijking in de vorm:

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2} \quad (2.8)$$

en berekenen:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v_m} \right)_T = -\frac{RT}{(v_m - b)^2} + \frac{2a}{v_m^3} \quad (2.9)$$

en:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial v_m^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v_m - b)^3} - \frac{6a}{v_m^4} \quad (2.10)$$

Het kritieke punt is een buigpunt, dus beide afgeleiden zijn daar nul:

$$\frac{RT}{(v_{m,k} - b)^2} = \frac{2a}{v_{m,k}^3} \wedge \frac{2RT}{(v_{m,k} - b)^3} = \frac{6a}{v_{m,k}^4}$$

Hieruit volgt door delen:  $v_{m,k} = 3b$ . Dit invullen geeft na enig rekenen:

*de kritieke grootheden:*

$$v_{m,k} = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (2.11)$$

Vervolgens definiëren we de zogenaamde gereduceerde grootheden:

*Het gereduceerde volume  $\omega$ , de gereduceerde druk  $\pi$  en de gereduceerde temperatuur  $\theta$  zijn gedefinieerd als volgt:*

$$\omega = \frac{v_m}{v_{m,k}}, \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \theta = \frac{T}{T_k}$$

---

<sup>22</sup> Robert P. Benedict (USA)

We vullen deze grootheden in de vergelijking van Van der Waals in:

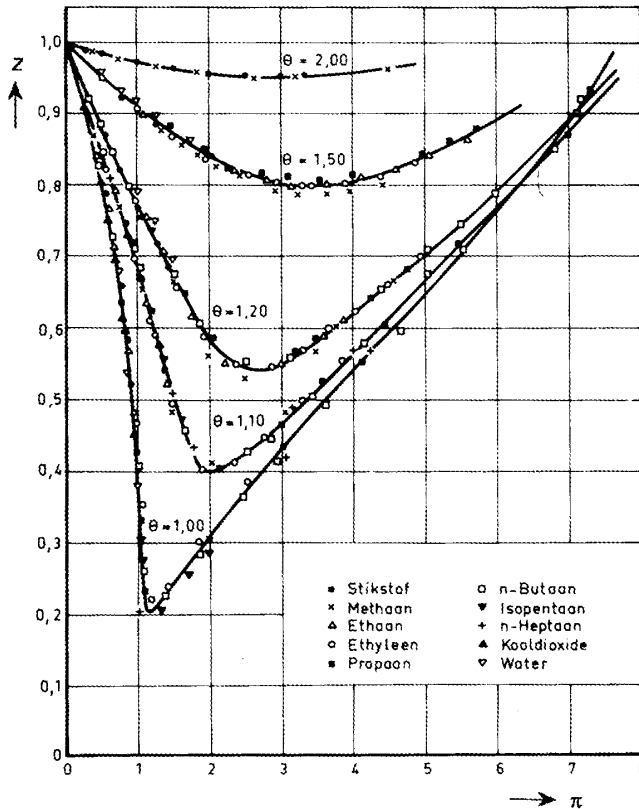
$$\left(\pi p_k + \frac{a}{\omega^2 v_{m,k}^2}\right) (\omega v_{m,k} - b) = R\theta T_k$$

Uitwerken geeft ons dan:

*De gereduceerde toestandsvergelijking van Van der Waals:*

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) \left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta \tag{2.12}$$

In deze vergelijking komen geen grootheden voor die betrekking hebben op de eigenschappen van een bepaalde stof. Dat zo'n vergelijking zinvol is, wordt experimenteel bevestigd. In figuur 2.15 is de zogenaamde compressibiliteitsfactor  $z$  (vergelijking (2.3)) voor een groot aantal gassen uitgezet tegen de druk  $\pi$ , met de temperatuur  $\theta$  als parameter. Men ziet dat de waarde van  $z$ , uitgedrukt in  $\theta$  en  $\pi$ , voor alle gassen dezelfde is! Een en ander wordt geformuleerd in:



Figuur 2.15. De compressibiliteitsfactor  $z$  als functie van de gereduceerde variabele  $\pi$ .

*De Wet van de Overeenstemmende Toestanden:*

*Het gedrag van alle gassen, uitgedrukt in gereduceerde grootheden, is hetzelfde.*

Deze wet is door Van der Waals, 8 jaar na de naar hem genoemde toestandsvergelijking, in 1880 voor het eerst geformuleerd.

In tabel 2.3 zijn van een aantal gassen de kritieke grootheden opgenomen. Ook is de waarde opgenomen van de uitdrukking  $(RT_k)/(p_k v_{m,k})$ . Voor een ideaal gas zou deze uitdrukking 1 moeten zijn. Vullen we de waarden van  $p_k$ ,  $v_{m,k}$  en  $T_k$  uit vergelijking (2.11) in dan moeten we 2,67 vinden. Uit de tabel blijkt dat de gemiddelde experimenteel gevonden waarde 3,45 is, als we water buiten beschouwing laten. Dat water zo sterk afwijkt wordt veroorzaakt door de ‘waterstofbruggen’ die tussen watermoleculen ontstaan. Daardoor zijn watermoleculen (zwak) chemisch aan elkaar gebonden. Dit maakt dat water vaak een afwijkend gedrag vertoont.

Tabel 2.3. Kritieke grootheden van een aantal gassen.

stof	$p_k$ (MPa)	$v_{m,k}$ (m <sup>3</sup> /kmol)	$T_k$ (K)	$RT_k/p_k v_{m,k}$
Kr	5,50	0,0922	209,4	3,43
Xe	5,88	0,1188	289,8	3,45
O <sub>2</sub>	5,08	0,0744	154,8	3,41
N <sub>2</sub>	3,39	0,0901	126	3,43
CO	3,50	0,0931	133	3,39
CO <sub>2</sub>	7,39	0,0940	304	3,64
CS <sub>2</sub>	7,90	0,170	552	3,42
H <sub>2</sub> O	22,12	0,0568	647,3	4,28
CH <sub>4</sub>	4,64	0,0994	191,1	3,44

Een ideaal gas zou in de laatste kolom 1 hebben opgeleverd. Het is niet te verwachten dat een gas zich bij het kritieke punt als een ideaal gas gedraagt. Let echter op het systematische verschil tussen 2,67 (van der Waals) en  $3,45 \pm 0,04$  (experimenteel, met uitzondering van water!). Dieterici geeft in het kritieke punt  $RT_k/(p_k v_{m,k}) = \frac{1}{2}e^2 = 3,69$ , wat een goede uitkomst is.

## 2.7. Thermische grootheden

Gay-Lussac<sup>23</sup> verrichtte als een van de eersten metingen aan druk- en volumeveranderingen van gassen ten gevolge van temperatuurveranderingen. Hij werkte met temperaturen in graden celsius en vond dat bij constante druk alle gassen voldeden aan de relatie:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha \cdot t) \quad (2.13)$$

<sup>23</sup> Louis-Joseph Gay-Lussac (Frankrijk) (1778 – 1850)

$V_0$  was het volume bij  $0^\circ\text{C}$ ,  $V_t$  het volume bij  $t^\circ\text{C}$  en voor  $\alpha$  vond hij  $1/267$ . Zijn opvolger aan de Ecole Polytechnique, Regnault<sup>24</sup>, perfectioneerde deze metingen en vond dat  $\alpha = 1/273$ , zodat vergelijking (2.13) blijkbaar luidt:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad (2.14)$$

Bedenk nu dat volgens vergelijking (1.1):  $t[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15$ , dan kan voor (2.14) geschreven worden, als we de cijfers achter de komma verwaarlozen:

$$\frac{V(T)}{V_0} = \frac{T}{273} \quad (2.15)$$

Als we de cijfers achter de komma blijven verwaarlozen, lijkt dit veel op vergelijking (1.3):

$$\frac{p}{p_3} = \frac{\theta}{273,16}$$

waarmee we de temperatuur gedefinieerd hebben met als referentiepunt het tripelpunt.

Schrijf vervolgens voor (2.13):

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha \cdot t \quad (2.16)$$

dan is  $t$  het temperatuurverschil ten opzichte van  $0^\circ\text{C}$  en dus te schrijven als  $\Delta T$ .  $V_t - V_0$  is de volumetoename en te schrijven als  $\Delta V$ . Vergelijking (2.16) wordt daarmee:  $\Delta V/V = \alpha \cdot \Delta T$ . Men definieert daarom:

*De volumieke uitzettingscoëfficiënt  $\alpha_v$ :*

$$\alpha_v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.17)$$

In de toestandsvergelijking voor een ideaal gas spelen druk en volume een gelijkwaardige rol; we definiëren daarom:

*De relatieve drukcoëfficiënt  $\alpha_p$ :*

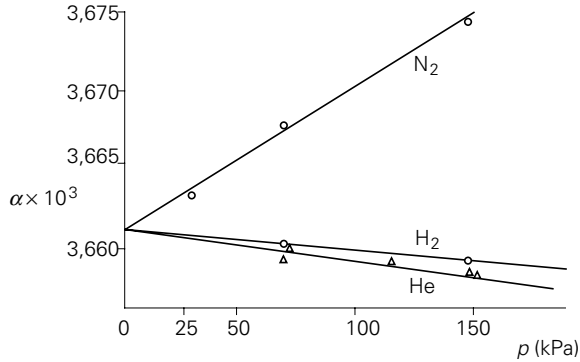
$$\alpha_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.18)$$

Gemakkelijk is na te gaan dat voor een ideaal gas  $\alpha_p = \alpha_v = 1/T$ . Voor een vanderwaalsgas geldt dit slechts bij benadering. Het verloop van de volumieke uitzettingscoëfficiënt  $\alpha_v$  als functie van de druk zoals dat gemeten is, is weergegeven

---

<sup>24</sup> Henri Victor Regnault (Frankrijk) (1810 – 1878)

in figuur 2.16. We zien dat alleen bij de extrapolatie  $p \rightarrow 0$  de bij  $0^\circ\text{C}$  voor een ideaal gas geldende waarde  $1/273$  wordt bereikt.



Figuur 2.16. De uitzettingscoëfficiënt van verschillende gassen als functie van de druk bij  $T = 273\text{ K}$ .

Beschouw een volume  $V$ . Een volume kan veranderen ten gevolge van een temperatuurverandering, maar ook tengevolge van een drukverandering:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (2.19)$$

Er is dus nog een grootheid van belang; men noemt die grootheid:

*De isotherme compressibiliteit  $\kappa_T$ :*

$$\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.20)$$

Uit (2.17), (2.19) en (2.20) volgt dan:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

Naast de compressibiliteit wordt ook gebruikt:

*De isotherme compressiemodulus:*

$$K_T \stackrel{\text{def}}{=} -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Gemakkelijk is uit te rekenen dat voor een ideaal gas  $\kappa_T = 1/p$  en dat  $K_T = p$ . Dat houdt in dat blijkbaar:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Het bewijs wordt geleverd in de appendix.

Verwante grootheden kan men natuurlijk definiëren voor systemen als staven, accu's enzovoort. Voor een staaf bijvoorbeeld is zo gedefinieerd:

*De lineieke uitzettingscoëfficiënt:*

$$\alpha_l \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_\sigma \quad (2.21)$$

*De isotherme elasticiteitsmodulus:*

$$E_T \stackrel{\text{def}}{=} l \left( \frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_T \quad (2.22)$$

Hier is  $\sigma$  de trekspanning, d.i. de trekkracht gedeeld door de dwarse doorsnede.

## 2.8. De incompressibele vloeistof

Met een toestandsvergelijking of een toestandsdiagram zoals hiervoor besproken, liggen ook de eigenschappen van een vloeistof vast. Uit gemeten diagrammen zoals 2.5, 2.6 en 2.7 kan worden afgelezen dat de volumieke uitzettingscoëfficiënt  $\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  en de isotherme compressibiliteit  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  in het vloeistofgebied een betrekkelijk kleine waarde hebben. De eerste houdt in dat de isothermen in het vloeistofgebied, vergeleken met die in het dampgebied, erg dicht bij elkaar liggen. Het tweede betekent dat de isothermen in het  $p, V$ -diagram in het vloeistofgebied erg steil lopen. In veel gevallen kan dan ook een goede benadering worden gegeven met een model van de incompressibele vloeistof. Dit is niets anders dan de zeer eenvoudige toestandsvergelijking

$$v = \text{constant} \quad (2.23)$$

en daarmee ook  $\alpha_V = 0$  en  $\kappa_T = 0$ . Bedenk nog dat specifiek volume  $v$  en dichtheid  $\rho$  elkaar reciproke grootheden zijn. Uiteraard geldt voor een incompressibele vaste stof dezelfde toestandsvergelijking.

(De relatie (2.23) stelt een vlak voor in de  $p, v, T$ -ruimte en kan daarom als een toestandsvergelijking worden beschouwd, ondanks het feit dat  $p$  en  $T$  er niet expliciet in voorkomen).

## 2.9. Overzicht hoofdstuk 2

Warmtecapaciteiten (zie ook hoofdstuk 3):

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V; \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

Wet van Dulong en Petit; wet van Kopp

Toestandsvergelijkingen: ideaal gas, vanderwaalsgas

Gereduceerde vergelijking van Van der Waals:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta$$

Dampfractie:

$$x = \frac{\text{aantal kg damp}}{\text{aantal kg totaal}}$$

Volumieke uitzettingscoëfficiënt:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Drukcoëfficiënt:

$$\alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Isotherme compressiemodulus:

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T}$$

Isotherme elasticiteitsmodulus:

$$E_T = l \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l}\right)_T$$