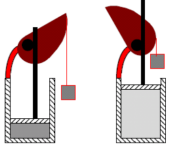
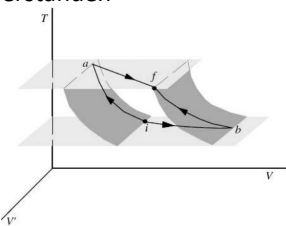


H5: Warmte en de eerste wet van thermodynamica

5.1 arbeid en warmte

adiabatische arbeid	<p>Beschouw een cilinder-zuiger combinatie met adiabatische wanden</p> <ul style="list-style-type: none"> > deze is aan de omgeving gekoppeld via een opgehangen massa, in evenwicht verminder nu de massa > fluïdum gaat langzaam expanderen > toestandsverandering is enkel te wijden aan het verrichten van arbeid 
warmtestroom	<p>beschouw een gesloten vat met diathermische wand</p> <ul style="list-style-type: none"> > erin zit een vloeistof in evenwicht met een damp > breng het vloeistof in contact met een vw met hogere temperatuur > vloeistof zal verdampen en druk en temp zullen verhogen <p>Er is dus thermische interactie en toestandsvgl van het systeem veranderd</p> <ul style="list-style-type: none"> > toch wordt er geen arbeid uitgevoerd > te danken aan een stroom van <i>warmte</i> van het vw naar het systeem
warmte	= een transfer tss systeem en omgeving enkel als gevolg door een temperatuurverschil
verschil arbeid warmte	<p>De toestandsvgl van een systeem kan veranderen door zowel arbeid als door warmte</p> <ul style="list-style-type: none"> > bekijk goed hoe je je systeem definieert nl: hoe je je systeem definieert bepaald over een verandering is van toestandsvgl door arbeid of door warmte

5.2 inwendige energie

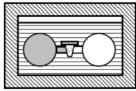
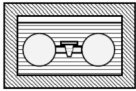
1e wet vd thermodynamica	<p>Als een systeem gedwongen wordt op louter adiabatische wijze te veranderen van een begintoestand naar een eindtoestand</p> <ul style="list-style-type: none"> > dan is langs alle paden die de twee toestanden verbinden de arbeid dezelfde zijn $W_{i \rightarrow f}(\text{adiabatisch}) = U_f - U_i,$
vb: samengestelde zuigers	<p>beschouw een dubbele cilinder-zuiger systeem met weerstanden</p> <ul style="list-style-type: none"> > deze is volledig adiabatisch afgesloten van de omgeving > er kan arbeid uitgeoefend worden door de zuigers en de elek. weerstanden > beschouw de coord V, V', T in een TVV'-diagram: <p>als we van i naar f willen kunnen we dit op versch. manieren doen</p> <p>nl: ga van i->a->f of i->b->f</p> <ul style="list-style-type: none"> > echter: de arbeid zal altijd dezelfde zijn, onafh. vh pas 
inwendige energie	<p>Er geldt: $W = U_f - U_i$</p> <ul style="list-style-type: none"> > dit verschil kunnen we interpreteren als de verandering in inwendige energie vh systeem

5.3 wiskundige formulering van de eerste wet van de thermodynamica

definitie warmte Q	<p>wanneer een systeem en de omgeving zich op een verschillende temperatuur bevinden en arbeid verricht kan worden op het systeem</p> <ul style="list-style-type: none"> > dan zal bij de processen het systeem ondergaat de hoeveelheid energie overgedragen door niet-mechanische middelen, de warmte, gelijk zijn aan het verschil van de verandering van inwendige energie en de verrichte arbeid <p>er geldt dus: $Q = U_f - U_i - W,$</p> <p>conventie: Q positief bij warmtetoevoer aan het systeem</p>
verklaring warmte	<p>De 1e wet zegt dat de arbeid enkel afhankelijk is vd inwendige energievervalschil</p> <ul style="list-style-type: none"> > echter: adiabatische processen zijn moeilijk te verkrijgen in werkelijkheid > vaak is er warmte-uitwisseling met de omgeving > aangepaste formule houdt hiermee rekening, via 3 belangrijke ideeën: <ol style="list-style-type: none"> 1. het bestaan van een inwendige-energiefunctie; 2. het principe van behoud van energie; 3. de definitie van warmte als energie-overdracht ten gevolge van een temperatuurverschil.

warmtewinst/verlies	In adiabatische omstandigheden is de warmte verloren door het ene systeem gelijk aan de warmte gewonnen door het andere systeem > voor systemen A en B geldt adiabatisch $Q = -Q'$.
5.4 de eerste wet van de thermodynamica in differentiaalvorm	
differentiaal van U	De eerste wet zegt $dU = dQ + dW$. waarbij we in H4 verschillende uitdrukkingen voor dW hebben gevonden > vb: voor een hydrostatisch systeem: $dU = dQ - PdV,$ of samengesteld systeem: $dQ = dU + PdV + P'dV', \quad \text{of} \quad dQ = dU + PdV - \mu_0 H dM.$
5.5 warmtecapaciteit	
warmtecapaciteit C	definieer de gemiddelde warmtecapaciteit als: $\bar{C} = \frac{Q}{T_f - T_i}.$ echter, neem dit nu naar zn limiet en je krijgt: $C = \frac{dQ}{dT}.$
specifieke warmtecapaciteit c_m	= warmtecapaciteit per massa-eenheid > C/m
molaire warmtecapaciteit c	= warmtecapaciteit per eenheid mol: $c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}.$
warmtecapaciteit bij cte druk C_p	$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$
warmtecapaciteit bij cte volume C_v	$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$
5.6 quasistatische stroming van warmte	
quasistatisch systeem	= systeem waarbij de temperatuur op elk ogenblik uniform is over het systeem > temperatuursysteem moet steeds infinitesimaal zijn > warmtestroom is heel klein en kan eenvoudig worden berekend
warmtereservoir	= systeem met dermate grote massa dat het warmte kan absorberen of afstoten zonder een noemenswaardige verandering in de temperatuur of een andere thermodynamische coördinaat te ondergaan > vb: ijsblokjes in de zee gooien > verandering die optreden zijn zo klein dat ze niet meer meetbaar zijn
warmtestroom in quasistatisch systeem	Elk quasistatisch proces in een systeem dat in thermisch contact staat met een warmtereservoir is gedwongen isotherm te zijn bedenk een systeem dat opeenvolgend in thermisch contact staat met warmtereservoirs op verschillende temperaturen tss de begintemperatuur en eindtemperatuur > temp.verschil blijft steeds infinitesimaal klein > voor een isobaar proces is de warmtecapaciteit: $C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$ bij een quasistatisch proces is de warmteoverdracht dus: $Q_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT.$ als de warmtecapaciteit nu praktisch cte is in het temp.interval dan: $Q_P = C_P(T_f - T_i).$ op analoge wijze voor een isochoor proces: $Q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT, \quad \Rightarrow \quad Q_V = C_V(T_f - T_i).$

5.7 vergelijkingen voor een hydrostatisch systeem

C_V in termen van U	<p>voor een hydrostatisch systeem kunnen we dU in termen van T en V schrijven:</p> $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$ <p>en voor dQ weten we ook: $dQ = dU + PdV$,</p> <p>dit geeft: $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$.</p> <p>delen door dT:</p> $\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}.$ <p>als het volume van het systeem constant is, $dV=0$:</p> $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ <p>dus we vinden: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$</p>
5.7.1 inwendige energie van een gas	
proef van Joule	<p>beschouw een thermisch geïsoleerd vat met vaste wanden, verdeel in twee door een schot</p> <ul style="list-style-type: none"> > in het ene compartiment een gas en de andere leeg > wanneer schot weggehaald wordt doet gas aan vrije expansie > er wordt geen arbeid geleverd en geen warmte-overdracht > volgens 1e wet zal dus ook de inwendige energie niet veranderen <p>>> zal de temperatuur dalen/stijgen?? opl: temp. zal niet wijzigen</p> <div style="display: flex; justify-content: flex-end; align-items: center;">   </div>
temp bij vrije expansie	<p>Als $dU=0$ en er zijn geen temp.verandering:</p> $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0. \quad \text{(uit 5.26 en 5.27)}$ <ul style="list-style-type: none"> > U hangt dus niet af van V of P > U kan enkel van T afhangen
5.7.2 ideale gassen	
dQ van een ideaal gas	<p>een ideaal gas moet voldoen aan de vgl'n:</p> $PV = nRT,$ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0.$ <p>de laatste kan geschreven worden als:</p> $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0,$ <p>en aangezien:</p> $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = nRT \left(-\frac{1}{P^2}\right) = -\frac{V}{P},$ <p>wat verschillend is van nul, dus dan moet wel gelden:</p> $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$ <p>aangezien $(\partial U/\partial P)_T = (\partial U/\partial V)_T = 0$ geldt voor een ideaal gas dat U enkel functie is van T</p> <ul style="list-style-type: none"> > dus voor een ideaal gas hangt de warmtecapaciteit enkel af van T > we kunnen schrijven: $C_V = \frac{dU}{dT},$ <p>de 1e wet van de thermodynamica vereenvoudigd dan tot:</p> $dQ = C_V dT + PdV.$

verband C_p en C_v ve ideaal gas	<p>voor een ideaal gas bekomen we, na differentiatie:</p> $PdV + VdP = nRdT.$ <p>substitueer de uitdrukking voor dQ:</p> $dQ = (C_V + nR)dT - VdP.$ <p>\Leftrightarrow</p> $\frac{dQ}{dT} = (C_V + nR) - V\frac{dP}{dT}.$ <p>bij cte druk geldt dus voor een ideaal gas:</p> $C_P = C_V + nR.$
dQ in termen van C_p	<p>aangezien U enkel een functie is van T volgt:</p> $C_V = \frac{dU}{dT} = \text{alleen functie van } T, \quad \text{en} \quad C_P = C_V + nR = \text{alleen functie van } T.$ <p>dus:</p> $dQ = C_P dT - VdP.$
5.7.3 adiabatisch proces van een ideaal gas	
verband PV in adiabatisch proces	<p>In een quasistatisch adiabatisch proces is $dQ=0$ en hebben we dus:</p> $VdP = C_P dT,$ $PdV = -C_V dT.$ <p>deel dit lid aan lid:</p> $\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}.$ <p>dus:</p> $\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad \text{met} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V},$ <p>na integratie wordt dit:</p> $\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{const.},$ <p>dus:</p> $PV^\gamma = \text{const.}$ <p>met γ een temp.onafhankelijk cte (wel, bij polyatomische gassen is γ licht afh. van temp)</p>
> opmerking: vrije expansie	<p>Vrije expansie is een adiabatisch proces maar loopt niet quasistatisch</p> <p>> formule PV^γ geldt dus NIET</p>
verband TV	Via $PV=nRT$ kunnen we nu vinden: $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
verband TP	via $PV=nRT$: $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.}$
arbeid in adiabatisch proces	<p>Bij een quasistatisch adiabatisch proces wordt de arbeid berekend volgens:</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = -\text{const.} \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma}$ $= -\frac{\text{const.}}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}),$ <p>we weten echter ook: $P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma = \text{const.},$</p> <p>en dus hebben we: $W = -\frac{1}{1-\gamma} (P_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma}),$</p> $= \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}.$ <p>als men de begin- en eindtemp. kent kunnen we via $PdV=-C_V dT$ stellen dat:</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT,$ $W = C_V (T_f - T_i).$

overzicht formules

Proces	Vgl	Arbeid W	Warmte Q	Inw. E ΔU
Isobaar	$P = c^{te}$	$-P\Delta V$	$C_p\Delta T$	$-P\Delta V + C_p\Delta T$
Isochoor	$V = c^{te}$	0	$C_v\Delta T$	$C_v\Delta T$
Isotherm	$T = c^{te}$	$-nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
Adiabatisch	$\begin{cases} PV^\gamma = c^{te} \\ TV^\gamma = c^{te} \\ TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = c^{te} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} \\ C_v\Delta T \end{cases}$	0	$\begin{cases} \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} \\ C_v\Delta T \end{cases}$

5.8 experimentele bepaling van warmtecapaciteit	
warmtecapaciteit meten	<p>weerstandsdraad rond een monster van het materiaal</p> <p>> beschouw alleen het materiaal als systeem</p> <p>> warmte wordt geleverd als arbeid door de weerstand</p> <p>> als er een stroom I en spanningsverschil V_e staat geldt over een tijd dt:</p> $dQ = V_e I dt.$
C_V van een gas meten	<p>analoog als bij vaste stoffen</p> <p>> cilinder gevuld met gas</p>
C_p meten	<p>doorstroomcalorimeter: buis met erin een verwarmingselement</p> <p>> aan in en uitgang wordt temp. gemeten met weerstandsthermometer/thermokoppels</p> <p>> onder stationaire voorwaarden is het tempo waarmee elektrische energie toegevoegd wordt in de calorimeter gelijk aan de som van het tempo waarmee de energie het gas wordt weggedragen en het tempo waarmee energie verloren gaat aan de omgeving laat ons toe om C_p te meten</p>
5.8.1 experimentele resultaten	
resultaten voor ideale gassen	<p>a) voor alle gassen :</p> <ul style="list-style-type: none"> - c_V is alleen functie van T, - c_P is alleen functie van T en bovendien steeds groter dan c_V, - $c_P - c_V = \text{const.} = R$, - γ is alleen functie van T en steeds groter dan 1. <p>b) voor monoatomische gassen, zoals He, Ne, Ar en de meeste metallische dampen (Na, Cd en Hg) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - c_V is constant over een breed temperatuurgebied en is benaderend gelijk aan $3/2R$, - c_P is constant over een breed temperatuurgebied en is benaderend gelijk aan $5/2R$, - γ is constant over een breed temperatuurgebied en is ongeveer gelijk aan $5/3$ (1,67). <p>c) voor diatomische gassen, zoals H_2, D_2, O_2, N_2, NO en CO :</p> <ul style="list-style-type: none"> - c_V is constant bij normale temperaturen, ongeveer gelijk aan $5/2R$ en neemt toe bij stijgende temperatuur, - c_P is constant bij normale temperaturen, ongeveer gelijk aan $7/2R$ en neemt toe bij stijgende temperatuur, - γ is constant bij normale temperaturen, ongeveer gelijk aan $7/5$ (1,4) en neemt toe bij stijgende temperatuur. <p>d) voor polyatomische en chemisch reactieve gassen, zoals CO_2, NH_3, CH_4, Cl_2 en Br_2 :</p> <ul style="list-style-type: none"> - c_V en c_P variëren met de temperatuur en deze variatie is verschillend voor elk gas. <p>De experimentele resultaten tonen aan dat de universele gasconstante $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ een natuurlijke eenheid is om de molaire warmtecapaciteit van gassen uit te drukken zodat men noteert c_V/R en c_P/R.</p>
5.8.1 meting van de verhouding γ van de warmtecapaciteiten	
meten van γ	<p>Beschouw een gas in een vat van volume V met vanboven een verticale buis met doorsnede A</p> <p>> in de buis een nauw passende metalen kogel met massa m</p> <p>> gedraagt zich als een beweegbare zuiger</p> <p>> de druk wordt verhoogd door de kogel:</p> $P = P_{atm} + \frac{mg}{A}$ <p>wanneer de kogel wordt losgelaten, zal deze oscilleren met periode τ</p> <p>> een kleine opwaartse verplaatsing y heeft een kleine volumeverandering:</p> $\Delta V = Ay,$ <p>dit resulteert in een drukverandering</p> <p>> zet F de kracht op de kogel dan is:</p> $\Delta P = \frac{F}{A}.$ <p>terwijl de kogel oscilleert kunnen variaties in P en V als adiabatisch beschouwd worden</p> <p>> de veranderingen zijn zo klein dat ze quasistatisch beschouwd mogen worden:</p> $PV^\gamma = \text{const.},$ <p>of</p> $P\gamma V^{\gamma-1}\Delta V + V^\gamma\Delta P = 0.$ <p>wat ons met het voorgaande het volgende geeft:</p> $F = -\frac{\gamma PA^2}{V}y.$ <p>de periode wordt dan gegeven door:</p> $\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{-F/y}} = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^2}},$ <p>en dus:</p> $\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P \tau^2}.$ 