

### H3 Eenvoudige thermodynamische systemen

#### 3.1 PV-diagram voor een zuivere stof

PV-diagram

Bekijk 1kg water bij een vaste temperatuur in een vat met veranderbare P en V  
> bekijk de grafiek met isothermen:

begin bij punt A, waar het water bestaat als onverzadigde damp

> laat het volume van het vat verkleinen

> tot punt B zal de druk toenemen

nu echter: bij verdere compressie treedt er condensatie van de damp op

> er gebeurt compressie met cte T en P

> lijnstuk BC komt overeen met isobare isotherme compressie, de **dampdruk**

nu: bij C is alle water gecondenseerd

> bij verdere compressie zal de druk toenemen, het is dus een **verzadigde vloeistof**

>> we kunnen dit doen bij verschillende temperaturen

echter: het lijnstuk BC zal kleiner worden met stijgende temp

> we bereiken een **kritische temperatuur  $T_k$**  op het **kritisch punt K** waarbij er enkel gas is

> dit is het buigpunt van de **kritische isotherm**

> bij dit kritisch punt hebben we de **kritische druk  $P_k$**  en het **kritisch volume  $V_k$**

dampverzadigingslijn

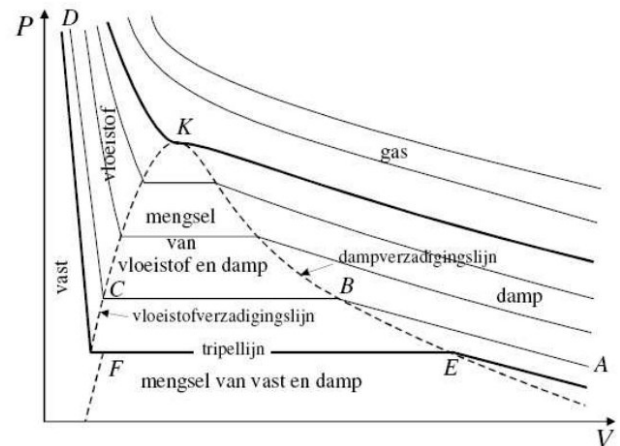
= alle punten die overeenkomen met de verzadigde damp

> stippellijn op de figuur

trippellijn

= verdampingslijn waarbij het gebied van vloeistof-damp overgaat in vastestof-damp

> hier: EF



#### 3.2 PT-diagram voor een zuivere stof

PT-diagram

Bekijk een zuivere stof met cte V en veranderbare P en T

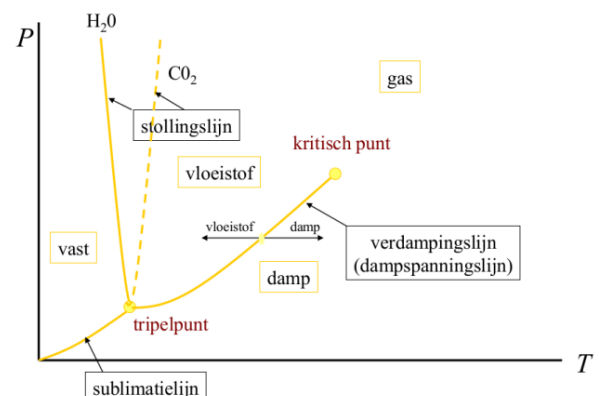
We hebben een stollingslijn, verdampingslijn en sublimatielijn

> komen samen in trippelpunt, waar de stof vast, vloeibaar en gasvormig is

> deze lijnen verdelen de grafiek in zones waar de stof in verschillende fases is

>> sublimatielijn: altijd positieve helling

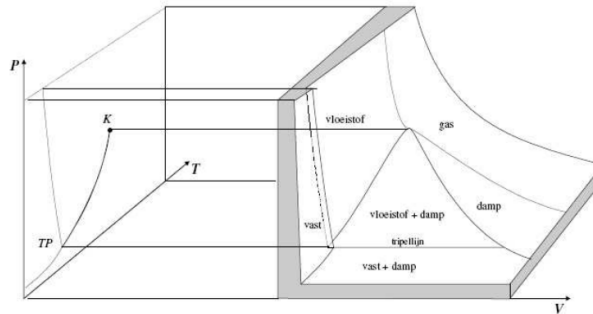
stollingslijn: meestal positieve helling, met uitzonderingen (vb water)



### 3.3 het PVT-oppervlak

PVT-oppervlak

We kunnen nu deze twee grafieken combineren  
 > beschrijft een oppervlak in de ruimte  
 > een stof moet zich in een fase bevinden die op dit oppervlak bevind  
 nl: een stof kan niet eender welk punt aannemen in de PVT-ruimte:



### 3.4 toestandsvergelijkingen

toestandsvergelijking PVT

= vgl die het PVT-vlak geeft voor een bepaalde stof  
 > bekijk een stof in een vat met aanpasbare druk, temp en volume

van de vorm:  $f(P, V, T) = 0$ .

> deze wordt experimenteel bepaald  
 > bij lage drukken geldt de ideale gaswet:  $PV = RT$ .

Echter, theoretisch kan de deze verbeterd worden tot:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

hierbij geldt:  $v = V/n$

### 3.5 differentiële toestandsveranderingen

infinitesimale veranderingen

Iedere infinitesimaal in thermodyn. heeft als voorwaarde dat het een verandering in een  
 grootte voorstelt die klein is vergeleken met de grootte zelf  
 > maar groot in vergelijking met het effect teweeggebracht door enkele moleculen

ie: de verandering moet een bepaalde, meetbare invloed hebben, maar klein zijn

Volumeverandering dV

We kunnen V schrijven in functie van T en P:

$$V = g(T, P)$$

dan is de differentiaal:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP,$$

definieer de **volume-uiteenzettingscoëfficiënt**  $\beta$ :

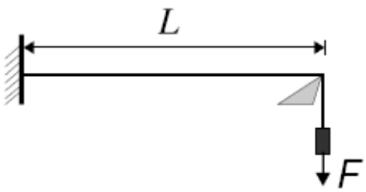
$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

en de **isotherme samendrukbaarheid**  $\kappa$ :

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

> deze zijn technisch gezien afh van V, maar exp. blijven deze praktisch constant  
 >  $\beta$  en  $\kappa$  zijn dus stof-afhankelijke constanten

Dan vinden we:  $dV = \beta V dT - \kappa V dP$

drukverandering dP	<p>We hebben nu analoog: <math>dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV</math>,</p> <p>uit appendix1 zien we dat:</p> $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}, \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$ <p>dus wan kunnen we schrijven:</p> $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ <p>waarbij we uit vorige deel vinden:</p> $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}. \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa V},$ <p>dus we vinden:</p> $dP = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV.$
drukverandering bij V cte	<p>Als V constant is hebben we:</p> $dP = \frac{\beta}{\kappa} dT$ <p>dus na integratie:</p> $P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa} (T_f - T_i)$
<b>3.6 eenvoudige thermodynamische systemen</b>	
<b>3.6.1 de gespannen snaar</b>	
gespannen snaar	<p>Bekijk een snaar bij cte druk en volume  &gt; we kunnen het systeem beschrijven door de coords:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• de spanning in de snaar <math>F</math> (intensief), gemeten in Newton (N),</li> <li>• de lengte van de snaar <math>L</math> (extensief), gemeten in meter (m),</li> <li>• de ideaal-gastemperatuur <math>T</math> (intensief), gemeten in Kelvin (K) of in graden Celsius (°C).</li> </ul> <p>Bij cte temperatuur in elasticiteitsgrens kan men de wet van Hooke toepassen:</p> $F = \text{const.} (L - L_o), \quad \text{met } L_o \text{ de lengte bij nulspanning}$ <p>bij kleine verandering dL hebben we dus:</p> $dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T dF,$ <p>we kunnen twee constanten definiëren:</p> <p><b>lineaire uitzettingscoëfficiënt <math>\alpha</math>:</b></p> $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$ <p><b>elasticiteitsmodulus <math>Y</math>:</b></p> $Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$ <p>De volume-uitzettingscoëfficiënt kan dan beschreven worden door:</p> $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F = \frac{1}{L_1 L_2 L_3} \left[ L_2 L_3 \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_F + L_1 L_3 \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_F + L_1 L_2 \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_F \right]$ <p>of dus in een isotroop materiaal <math>\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha</math> dan:</p> $\beta = \frac{1}{L_1} \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_F + \frac{1}{L_2} \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_F + \frac{1}{L_3} \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_F = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 3\alpha.$ <div style="text-align: center;">  </div>

### 3.6.2 oppervlaktefilms

oppervlaktefilm

= opgespannen vlies / membraan met een bepaalde oppervlaktespanning  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{F}{l}.$$

beschouw een U-vormig raam met een glijstuk met een vloeistoffilm, dan geldt:

$$\gamma = \frac{F}{2l}.$$

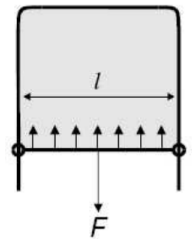
bij cte P en V hebben we drie coords:

- de oppervlaktespanning  $\gamma$  (intensief), uitgedrukt in N/m,
- de oppervlakte van de film  $A$  (extensief), uitgedrukt in m<sup>2</sup>,
- de ideaal-gastemperatuur  $T$  (intensief), uitgedrukt in K of °C.

experimenteel kunnen we zien dat de oppervlaktespanning onafh is vd oppervlakte  
> voor een zuiver vloeistof kunnen we schrijven:

$$\gamma = \gamma_o \left(1 - \frac{T'}{T_o}\right)^n$$

met  $\gamma_o$  de oppervlaktespanning bij 0°C en n een constante afh van de vloeistof



oppervlaktespanning voor olie en water

voor monomoleculaire olielfilm op water geldt binnen beperkte waarden voor A stellen dat:

$$(\gamma - \gamma_w)A = \text{const.}T,$$

met  $\gamma_w$  de oppervlaktespanning van zuiver water en  $\gamma$  die van water+olielaag  
> het verschil  $\gamma - \gamma_w$  is dan de *oppervlaktedruk*

### 3.6.3 de omkeerbare elektrochemische cel

omkeerbare elektrische cel

= twee elektrodes ondergedompeld in een verschillend elektrolyt

vb: Daniellcel

koperelektrode in kopersulfaat oplossing  
zinkelektrode in zinksulfaat oplossing  
> van elkaar gescheiden door poreuze wand

Nu is de koperelektrode positief geladen tov de zinkelektrode

> spanningsverschil

> *galvanische cel*: verbind de cel met een potentiometer lager dan de ems

> stroom vloeit conventioneel van koperelektrode naar zinkelektrode

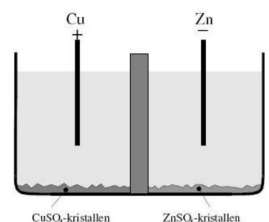
> nl: door de reactie:  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ ,

of met deelreacties:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$  (oxidatie) en  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$  (reductie).

Als we potentiometer hoger dan de ems aansluiten, is er een stroom in de andere richting

> de cel is omkeerbaar:  $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn} + \text{CuSO}_4$

deelreacties  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$  (oxidatie) en  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$  (reductie),



wet van Faraday

bij verdwijning van 1mol Zn en afzetting van 1mol Cu is er een overdracht van  $jN_F$  coulomb

> j=valentie en  $N_F$  = Faradayconstante = 96.500 C/mol

> bij verdwijning van  $\Delta n$  mol verandert lading vd cel van  $Z_i$  naar  $Z_f$ :

$$Z_f - Z_i = -\Delta n j N_F.$$

thermodynamica van omkeerbare cellen	<p>Bij cte temp en volume kan de cel beschreven worden door:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• de e.m.s. <math>V_\varepsilon</math> (intensief), gemeten in V,</li> <li>• de lading <math>Z</math> (extensief), gemeten in C,</li> <li>• de ideaal-gastemperatuur <math>T</math> (intensief).</li> </ul> <p>nu hebben we:</p> $V_\varepsilon = V_{\varepsilon,25} + \alpha(T' - 25^\circ\text{C}) + \beta(T' - 25^\circ\text{C})^2 + \gamma(T' - 25^\circ\text{C})^3,$
<b>3.6.4 het diëlektricum</b>	
diëlektricum	<p>Beschouw een elek. condensator: twee evenw. platen met afmetingen groter dan de onderlinge afstand <math>l</math></p> <p>&gt; tss de condensator bevindt zich een diëlektrische stof</p> <p>&gt; bij een potentiaalverschil tss de platen ontstaat er een elektrisch veld <math>E</math></p> <p>&gt; sterkte v/h veld is anders dan wanneer er geen diëlektricum aanwezig zou zijn</p> <p>nl: - wanneer molec. in diëlektricum niet polair zijn, zullen ze uiteengedreven worden door <math>E</math></p> <p>&gt; molec. worden polair door <math>E</math></p> <p>- als molec. wel polair zijn, maar willek. georiënteerd</p> <p>&gt; molec. worden gelijk georiënteerd</p> <p>&gt; een maat voor de geïnduceerde richtingen v/d ladingen is het <i>totaal elektrisch moment</i> <math>\Pi</math></p> <p>&gt; met volume <math>V</math> v/h diëlektricum kunnen we de <i>diëlektrische verplaatsing</i> <math>D</math> definiëren:</p> $D = \varepsilon_o E + \mathcal{P} = \varepsilon_o E + \frac{\Pi}{V}.$
thermodynamica diëlektricum	<p>Bij cte temperatuur en volume kunnen we het diëlektricum beschrijven door:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• de elektrische veldsterkte <math>E</math> (intensief), gemeten in V/m,</li> <li>• het elektrisch dipoolmoment <math>\Pi</math> (extensief), gemeten in C.m,</li> <li>• de ideaal-gastemperatuur <math>T</math> (intensief).</li> </ul> <p>met de formule:</p> $\frac{\Pi}{V} = \left( a + \frac{b}{T} \right) E, \quad \text{met } a \text{ en } b \text{ stofafhankelijke constanten}$
<b>3.6.5 de paramagnetische staaf</b>	
paramagnetische staaf	<p>= staaf die magnetisch wordt in nabijheid van magnetisch veld <math>B</math></p> <p>&gt; deze magnetische bijdrage wordt de <i>magnetisatie</i> <math>M</math> genoemd</p> <p>&gt; de magnetische inductie wordt dan gegeven door:</p> $B = \mu_o(H + \mathcal{M}) = \mu_o \left( H + \frac{M}{V} \right)$
thermodynamica paramagn. staaf	<p>Bij cte druk en volume kunnen we het systeem beschrijven via:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• de magnetische veldsterkte <math>H</math> (intensief), gemeten in A/m,</li> <li>• het magnetisch moment <math>M</math> (extensief), gemeten in Am<sup>2</sup>,</li> <li>• de ideaal-gastemperatuur <math>T</math> (intensief).</li> </ul> <p>met de formule:</p> $M = C_c \frac{H}{T}, \quad \text{met } C_c \text{ de Curieconstante}$

3.7 toestandsvergelijking van een gas: de ideale-gaswet	
viriaalontwikkeling	<p>voor een gas van n mol bij een cte temp. is er een relatie tss P en v=V/n:</p> $Pv = A \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right)$ <p>met A,B,C,... de stofafhankelijke <i>viriaalcoëfficiënten</i></p> <p>&gt;&gt; voor gasen geldt er een recht evenredig verband &gt; beschouw enkel de eerste twee termen</p>
ideale gaswet	<p>Beschouw Pv nu als een functie van P</p> <p>&gt; we zien dat alle gasen eenzelfde punt benaderen bij P=0</p> <p>&gt; we kunnen dus stellen: <math>\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A(T)</math>,</p> <p>voor een ideaal gas weten we echter dat geldt:</p> $T = 273,16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{TP}}$ $\Leftrightarrow T = 273,16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \frac{PV/n}{P_{TP}V/n} = 273,16 \text{ K} \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)}{\lim_{P_{TP} \rightarrow 0} (Pv)_{TP}},$ $\Leftrightarrow \lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = \left[ \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_{TP}}{273,16 \text{ K}} \right] T.$ <p>met tussen haken de <i>molaire universele gasconstante</i> R:</p> $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = nRT,$ <p>dus: PV=nRT</p>
samendrukbaarheidsfactor Z	<p>We kunnen de viriaalontwikkeling herschrijven als:</p> $\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots = Z,$ <p>met stofafhankelijk constante Z = <i>samendrukbaarheidsfactor</i></p>
wet van Boyle	Wanneer een ideaal gas een isotherm proces ondergaat bij cte massa geldt: PV = cte
wet van Charles	ideaal gas ondergaat en isochoor proces: P = cte.T
wet van Gay-Lussac	ideaal gas ondergaat isobaar proces: V = cte.T
wet van Dalton (partieeldruk)	<p>voor een mengsel van niet-reagerende ideale gasen hebben we:</p> $n = \sum_i n_i$ <p>Als deze gasen in één volume V bij zelfde temp T in een vat zitten geldt:</p> $n = \frac{PV}{RT} = \sum_i n_i = \sum_i \frac{P_i V}{RT} = \frac{V}{RT} \sum_i P_i,$ <p>dus:</p> $P = \sum_i P_i$ <p>&gt;&gt; de <i>partiële druk</i> van een gas in een mengsel is dus:</p> $P_i = n_i \frac{RT}{V}.$
wet van Leduc (partieelvolumen)	<p>Voor gasen met éénzelfde druk P en temp T geldt dus ook:</p> $V = \sum_i V_i.$ <p>&gt;&gt; het <i>partieel volume</i> van het gas is dan:</p> $V_i = n_i \frac{RT}{P}.$
vochtigheid van lucht v <sub>r</sub>	<p>in lucht kan de partiële druk P<sub>i</sub>(w) van waterdamp niet hoger zijn dan de dampspanning P<sub>d</sub>(w) van water bij die temperatuur</p> <p>&gt; definieer de vochtigheid als:</p> $v_r = 100\% \frac{P_i(w)}{P_d(w)}.$