

H7: Reversibiliteit en de derde wet van de thermodynamica

7.1 reversibiliteit en irreversibiliteit

reversibel proces	= proces dat op zo'n manier wordt uitgevoerd dat naderhand zowel het systeem als de onmiddellijke omgeving terug in de oorspronkelijke toestand gebracht worden > zonder de rest van universum te veranderen
irreversibel proces	= een proces dat niet aan deze voorwaarden voldoet

7.1.1 uitwendige mechanische irreversibiliteit

isotherm is irreversibel	er bestaan processen die arbeid omzetten in warmte > isotherm afgestaan aan een warmtereservoir vb: roeren in visceuze vloeistof, opwarmen van een weerstand Nu: door de 2e wet kunnen we nooit alle warmte weer omzetten in arbeid > deze processen zijn ALTIJD irreversibel
adiabatisch is irreversibel	beschouw processen waarbij arbeid wordt omgezet in inwendige energie, adiabatisch > inwendige energie zal verhogen volgens de arbeid die uitgevoerd wordt Nu: door de 2e wet kunnen we nooit alle inwendige energie omzetten in arbeid > deze processen zijn ALTIJD irreversibel
> dissipatieve effecten	We zien bij beide types processen dat er arbeid <i>gedissipeerd</i> wordt > vb: wrijving, elektrische weerstand, magnetische hysteresis

7.1.2 interne mechanische irreversibiliteit

interne mechanische irreversibiliteit	Bekijk een proces waarbij inwendige energie omgezet wordt in arbeid en terug in inwendige energie (vb: expansie van een ideaal gas) > volume van gas zal veranderen > om het volume terug te brengen naar zijn oorspronkelijke toestand, moet men het langzaam isotherm samendrukken > er moet arbeid geleverd worden en hierbij zal warmte afgestaan worden aan het reservoir > om de omgeving onveranderd te laten moet alle warmte in arbeid omgezet worden > kan niet volgens 2e wet > IRREVERSIBEL
---------------------------------------	---

7.1.3 externe en interne thermische irreversibiliteit

thermische irreversibiliteit	overdracht warmte van warme naar koude bron of omgekeerd > dit kan niet omgekeerd worden zonder de omgeving te veranderen nl: warmte zou overgebracht moeten worden, wat niet gaat zonder arbeid volgens de 2e wet Nu: <i>externe</i> thermische reversibiliteit = warmteoverdracht tss systemen <i>interne</i> = warmteoverdracht binnen eenzelfde systeem > kan beiden enkel irreversibel
------------------------------	--

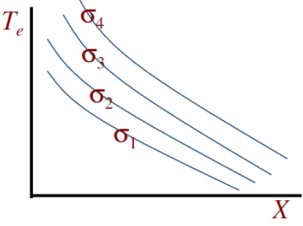
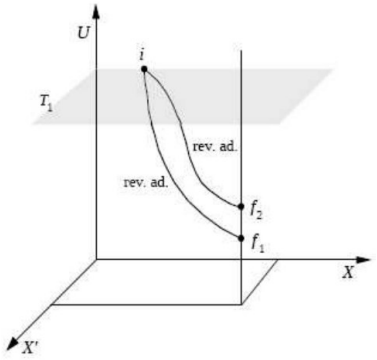
7.1.4 chemische reversibiliteit

chemische thermodynamica	= studie van processen waarbij inwendige structuur verandert > gebeurt irreversibel
--------------------------	--

7.2 voorwaarden voor reversibiliteit

voorwaarden reversibiliteit	proces is reversibel als: 1: het quasistatisch verloopt 2: er geen dissipatieve effecten optreden > in werkelijkheid kan hier nooit aan voldaan worden > kan nog steeds handig zijn als een benadering
-----------------------------	---

7.3 het bestaan van reversibele adiabatische oppervlakken

Caratheodory theorema	In de onmiddellijke nabijheid van om het even welke evenwichtstoestand σ van een systeem met een willekeurig aantal coordinaten, bevinden zich toestanden die niet bereikbaar zijn door middel van reversibele adiabatische processen
> wiskundige afleiding voor 1 systeem	<p>Beschouw een systeem met temp T_e, veralgemeende kracht Y en veralg. verplaatsing X</p> <p>> 1e wet zegt: $dQ = dU - YdX$.</p> <p>Als de toestandsvgl gekend is zijn er slechts twee onafh coords en kunnen we schrijven:</p> $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T_e}\right)_X dT_e + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T_e} dX$ <p>wat ons geeft:</p> $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T_e}\right)_X dT_e + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T_e}\right] dX,$ <p>voor een reversibel adiabatisch proces geldt:</p> $\left(\frac{\partial U}{\partial T_e}\right)_X dT_e + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T_e}\right] dX = 0.$ <p>wat we kunnen omzetten naar:</p> $\left(\frac{dT_e}{dX}\right)_{ad} = \frac{Y - \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T_e}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T_e}\right)_X}.$  <p>dit geeft ons een verzameling krommen waarbij voor elke kromme geldt:</p> $\sigma(T_e, X) = const.$
> wiskundige afleiding voor meer onafh variabelen	<p>Stel dat we nu de onafh coord T_e, X, Y, X', Y' hebben</p> <p>> de eerste wet voor een reversibel proces wordt nu:</p> $dQ = dU - YdX - Y'dX'.$ <p>Deze beschrijven vlakken in 3D ruimte</p> <p>> deze vlakken zullen nooit snijden, namelijk:</p> <p><u>bewijs:</u></p> <p>beschouw een toestand i en twee evenwichtstoestanden f_1 en f_2</p> <p>> neem f_2 verticaal boven f_1</p> <p>> veronderstel dat er voor beiden een reversibel adiatisch pad is: $i \rightarrow f_1$ EN $i \rightarrow f_2$</p> <p>> neem een cyclus $i \rightarrow f_1 \rightarrow f_2 \rightarrow i$</p> <p>nu: het proces $f_1 \rightarrow f_2$ gebeurt zonder verplaatsing, nl X en X' blijven hetzelfde</p> <p>> verhoging van inwendige energie</p> <p>> volgens 1e wet zal er absorptie van warmte Q gebeuren</p> <p>echter: bij $i \rightarrow f_1$ en $f_2 \rightarrow i$ wordt er uitsluitend arbeid W uitgeoefend</p> <p>> in de cyclus zou dus moeten gelden: $W=Q$</p> <p>> kan niet volgens 2e wet</p> <p>> cyclus zal NOOIT kunnen bestaan</p> <p>>> aangezien de formule vlakken in 3D ruimte beschrijft, zullen er altijd punten f_1 en f_2 bestaan die boven elkaar liggen</p> <p>> dit betekent dat er nooit een punt i kan bestaan</p> <p>> vlakken kunnen nooit snijden</p>  <p>Al deze oppervlakken worden beschreven door de vgl:</p> $\sigma(T_e, X, X') = const.,$

7.4 integreerbaarheid van dQ

uitdrukking voor dQ

Voor een systeem met coords T_e, X, Y, X', Y' kunnen we schrijven:

$$\dot{d}Q = dU - Y dX - Y' dX'$$

waarbij we weten uit vorige paragraaf:

$$\sigma(T_e, X, X') = \text{const},$$

die elkaar nooit zullen snijden

> elk punt in de ruimte kan voorgesteld worden met σ, X en X'

> de inwendige energie kan dan ook geschreven worden als:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{\sigma, X'} dX + \left(\frac{\partial U}{\partial X'} \right)_{X, \sigma} dX'$$

Dan is volgens de eerste wet:

$$\dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{\sigma, X'} \right] dX + \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'} \right)_{X, \sigma} \right] dX'.$$

Nu: veronderstel dat de eerste twee termen nul zijn en $dX' \neq 0$

> dan volgt dat $d\sigma=0$ dus $\sigma=\text{cte}$

> we hebben dus een reversibel adiabatisch proces waarvoor $dQ=0$

> de coëfficiënt dX' moet dus verdwijnen uit de vgl

>> op analoge wijze kunnen we ook dX elimineren en krijgen we:

$$\dot{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'} d\sigma.$$

definieer:

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'}$$

dan:

$$\dot{d}Q = \lambda d\sigma.$$

vorm van λ

neem een hoofdsysteem met drie onafh coords T_e, X, X'

> de RA-oppervlakken zijn bepaald door verschillende waarden van $\sigma(T_e, X, X')$

> wanneer een hoeveelheid warmte dQ overgedragen wordt verandert σ met een waarde $d\sigma$ en $dQ = \lambda d\sigma$

neem een referentiesysteem met drie onafh coords T_e, X_r, X'_r

> opp gedefinieerd door waarden van $\sigma_r(T_e, X_r, X'_r)$

> wanneer een hoeveelheid warmte dQ_r overgedragen wordt verandert σ_r met een waarde $d\sigma_r$ en $dQ_r = \lambda_r d\sigma_r$

>> het samengesteld systeem heeft 5 onafh coords T_e, X, X', X_r, X'_r

> RA-opp gedefinieerd door een functie $\sigma_c(T_e, X, X', X_r, X'_r)$

Nu: hoofdsysteem kan uitgedrukt worden in termen van T_e, σ, X

referentiesysteem T_e, σ_r, X_r

> gecombineerd systeem wordt uitgedrukt door $T, \sigma, \sigma_r, X, X_r$

> voor infinitesimaal proces tss 2 RA-opp bepaald door σ_c en $\sigma_c + d\sigma_c$ is er een warmteoverdracht $dQ_c = \lambda_c d\sigma_c$

> we kunnen schrijven:

$$d\sigma_c = \left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial T_e} \right)_{\sigma_r, X_r, X, X_r} dT_e + \left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial \sigma} \right)_{T_e, \sigma_r, X, X_r} d\sigma + \left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial \sigma_r} \right)_{T_e, \sigma, X, X_r} d\sigma_r + \left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial X} \right)_{T_e, \sigma, \sigma_r, X_r} dX + \left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial X_r} \right)_{T_e, \sigma, \sigma_r, X} dX_r.$$

veronderstel dat er in een reversibel proces een hoeveelheid warmteoverdracht dQ_c tss het warmtereservoir en gecombineerd systeem geschiedt met warmteoverdracht dQ naar het hoofdsysteem en warmteoverdracht dQ_r naar het referentiesysteem

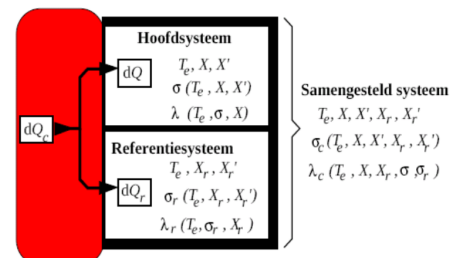
> we kunnen schrijven: $\dot{d}Q_c = \dot{d}Q + \dot{d}Q_r$

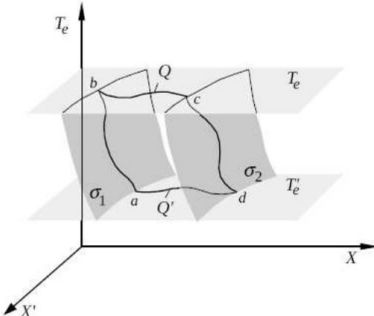
of:

$$\lambda_c d\sigma_c = \lambda d\sigma + \lambda_r d\sigma_r$$

waaruit:

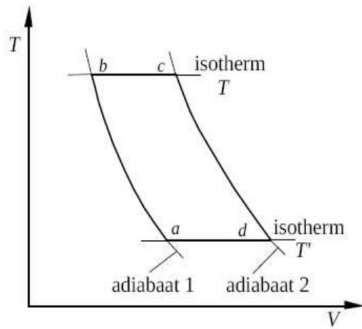
$$d\sigma_c = \frac{\lambda}{\lambda_c} d\sigma + \frac{\lambda_r}{\lambda_c} d\sigma_r$$



<p>vorm van λ</p>	<p>we kunnen hieruit afleiden dat:</p> $\frac{\partial \sigma_c}{\partial T_e} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_c}{\partial X} = 0 \text{ en } \frac{\partial \sigma_c}{\partial X_r} = 0,$ <p>en dus zal σ_c enkel afh zijn van σ en σ_r: $\sigma_c = \sigma_c(\sigma, \sigma_r)$</p> <p>verder vinden we ook nog: $\left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial \sigma}\right)_{\sigma_r} = \frac{\lambda}{\lambda_c}$ en $\left(\frac{\partial \sigma_c}{\partial \sigma_r}\right)_{\sigma} = \frac{\lambda_r}{\lambda_c}$,</p> <p>dus de verhoudingen λ/λ_c en λ_r/λ_c zijn ook onafh van T_e, X en X_r</p> <p>> de λ moeten er dus uitzien als:</p> $\begin{aligned}\lambda &= \phi(T_e, X, X_r)f(\sigma), \\ \lambda_r &= \phi(T_e, X, X_r)f_r(\sigma_r), \\ \lambda_c &= \phi(T_e, X, X_r)f_c(\sigma, \sigma_r),\end{aligned}$ <p>waarbij ϕ dezelfde functie is voor alle drie de λ's</p> <p>> nu: λ is geen functie van X_r en λ_r niet van X</p> <p>> ϕ kan enkel afh zijn van T_e:</p> $\begin{aligned}\lambda &= \phi(T_e)f(\sigma), \\ \lambda_r &= \phi(T_e)f_r(\sigma_r), \\ \lambda_c &= \phi(T_e)f_c(\sigma, \sigma_r)\end{aligned}$ <p>als we enkel het hoofdsysteem als representatief beschouwen, dan kunnen we schrijven:</p> $dQ = \phi(T_e)f(\sigma)d\sigma.$ <p>> er bestaat steeds een integrerende factor voor dQ, die dezelfde functie is voor alle systemen en enkel afhangt van temperatuur</p>
<p align="center">7.5 de kelvintemperatuurschaal en de derde wet van de thermodynamica</p>	
<p>verhouding Q/Q' en temp</p> 	<p>bekijk een systeem met 3 onafh veranderlijken T_e, X, X'</p> <p>bekijk hiervoor twee isotherme oppervlakken en twee RA-opp</p> <p>> veronderstel dat er een reversibele isotherme hoeveelheid warmte Q uitgewisseld wordt tss het systeem en een reservoir op temp T_e</p> <p>> hierbij gaat het systeem ve toestand b op get RA-opp σ_1 naar toestand c op σ_2</p> <p>> de warmte kunnen we berekenen via:</p> $Q = \phi(T_e) \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} f(\sigma) d\sigma \quad (T_e \text{ constant}).$ <p>voor het reversibele proces $a \rightarrow d$ bij temp T'_e is de warmte Q' analoog gegeven door:</p> $Q' = \phi(T'_e) \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} f(\sigma) d\sigma \quad (T'_e \text{ constant}).$ <p>dus dan is de verhouding:</p> $\frac{Q}{Q'} = \frac{\phi(T_e)}{\phi(T'_e)}$
<p>Kelvinschaal</p>	<p>definieer de kelvinschaal zodat de warmteverhouding gelijk is aan de verhouding vd temp:</p> $\frac{Q}{Q'} = \frac{T_k}{T'_k}.$ <p>twee temp op de kelvinschaal verhouden zich dus zoals de warmte overgedragen tss dezelfde twee reversibele adiabatische oppervlakken bij deze twee temps</p> <p>> temp op deze manier gedefinieerd is stofonafhankelijk</p> <p>> dus we hebben:</p> $T_k = 273,16 K \frac{Q}{Q_{TP}} \quad \text{!tss twee dezelfde adiatisch oppn!}$
<p>absolute nulpunt</p>	<p>er bestaat een laagste temperatuur</p> <p>nl: als een stelsel een reversibel isotherm proces ondergaat, waarbij geen warmteoverdracht gebeurt, dan is de temp waarbij dit gebeurt het absolute nulpunt</p>
<p>3e wet vd thermodynamica</p>	<p>Er is geen enkel thermodynamisch procedé mogelijk, dat met een eindig aantal bewerkin- gen toelaat het absoluut nulpunt te bereiken</p>

7.6 gelijkheid van de ideaal-gastemperatuur en de Kelvintemperatuur

gelijkheid ideaal-gastemp en kelvintemp



Voor een ideaal gas kan de 1e wet in diffvorm geschreven worden als:

$$dQ = C_V dT + PdV.$$

pas deze toe op $b \rightarrow c$, dan is de overgedragen warmte:

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} PdV = nRT \ln \frac{V_c}{V_b}.$$

en voor $a \rightarrow d$:

$$Q' = \int_{V_a}^{V_d} PdV = nRT' \ln \frac{V_d}{V_a}$$

en dus is de verhouding:

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T \ln(V_c/V_b)}{T' \ln(V_d/V_a)}.$$

vermits $a \rightarrow b$ adiabatisch is, is elk infinitesimaal gedeelte vh proces:

$$C_V dT = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV.$$

en dus:

$$\frac{1}{nR} \int_{T'}^T C_V \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_a}{V_b},$$

analoog voor $d \rightarrow c$:

$$\frac{1}{nR} \int_{T'}^T C_V \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c},$$

en dus:

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c},$$

en ook:

$$\ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}.$$

dus de uitdrukking reduceert zich tot:

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

En we weten dat Q/Q' zich verhoudt als T_k/T'_k dus:

$$\frac{T_k}{T'_k} = \frac{T}{T'}.$$

waarbij $T'_k = T' = 273,16K$:

$$T = T_k.$$

>> de ideale-gastemp is dezelfde als deze van de kelvinschaal