

# 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-13 978-90-6562-252-5

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 TWEEDE 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 POTENTIAL	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