

Kernenergie, hoofdstuk 3

Gideon Koekoek

Chapter 1

De Thermodynamica

1.1 Inleiding

In de thermodynamica houden we ons bezig met het bestuderen van fysische systemen die macroscopisch volledig beschreven kunnen worden met slechts een klein aantal grootheden. Dit is een uitstekende manier wanneer we fysica willen bedrijven op macroscopische schaal, en we niet geïnteresseerd zijn in de microscopische eigenschappen. Zo kan een cilinder met gas goed beschreven worden door louter de waarden van de druk, het volume, etc, te kennen zonder dat we in detail hoeven te weten hoe elk afzonderlijk gasmolecuul zich gedraagt, en kan een stromende rivier goed worden beschreven door de stroomsnelheid, viscositeit, etc, te kennen zonder dat we elke waterdruppel in detail hoeven te volgen.

In eerste instantie lijkt het een onzinnige taak om een theorie op te stellen die de vele, vele verschillende macroscopische systemen beschrijft. Immers, de verschillen zijn zo breed, dat het niet aannemelijk lijkt dat er wetmatigheden gevonden kunnen worden die voor alle systemen opgaan, ongeacht de specifieke details in ogenschouw te hoeven nemen. Toch blijkt dat wel degelijk het geval te zijn: de thermodynamica kent een viertal zogenaamde *Hoofdwetten* die ons in staat stellen uitspraken te doen over fysische systemen en de processen die zij doormaken zonder de specifieke details te hoeven kennen. De Hoofdwetten stellen ons met name in staat om de *toestandsveranderingen* van een systeem te beschrijven, waarmee wordt bedoeld de verandering van de waarden van de grootheden onder invloed van een *proces*. Een proces kan van alles zijn, en wordt in de regel niet nader gespecificeerd. In het geval van een gas in een cilinder kan het proces bijvoorbeeld zijn de verandering van de druk van het gas door de cilinder te verwarmen; in het geval van de stromende rivier kan het proces de verandering van stroomsnelheid zijn door een dam aan te leggen. Thermodynamica houdt zich echter louter bezig met de algemene wetmatigheden waar een toestandsverandering aan voldoet, en niet met de details van de processen die verantwoordelijk zijn voor de verandering. In de volgende secties zullen wij de Hoofdwetten van de thermodynamica in detail bestuderen. We zullen dan al snel zien dat een belangrijke rol gespeeld wordt door grootheden als de *temperatuur*, *arbeid*, *warmte*, *energie*, en *entropie*. Zo zullen we zien dat de energie van gesloten systemen behouden is, dat er arbeid kan worden verricht om systemen van toestand te doen veranderen, dat een tweede manier van toestandsverandering kan worden gedaan door het toevoegen van warmte aan een systeem, en dat de omzetting van warmte in arbeid nooit volledig gedaan kan worden.

Alvorens we onze aandacht aan deze begrippen kunnen wijden, zullen we ze eerst moeten

definieren. Dit lijkt in eerste instantie een trivialiteit: we zijn toch allemaal van kinds af aan bekend met begrippen als 'temperatuur', 'energie', en 'warmte'? Toch blijkt het niet eenvoudig om deze begrippen te definiëren, met name wanneer zij moeten gelden voor *algemene* fysische systemen. Energie, bijvoorbeeld, wordt in het geval van een mechanisch systeem gegeven door een heel andere formule dan in het geval van elektromagnetische of chemische systemen, en het is niet zondermeer duidelijk dat zulke formules allemaal dezelfde fysische grootheid voorstellen (laat staan, om alvast op de zaken vooruit te lopen, dat deze grootheid behouden is). Ook het begrip 'warmte' is niet eenvoudig te definiëren. Veel mensen zouden wellicht warmte beschrijven als een 'stroom' tussen twee objecten en wel zodanig dat het ene object steeds opwarmt terwijl het andere tegelijkertijd afkoelt. Maar een straalkachel neemt niet af in temperatuur terwijl het de kamer verwarmt. Daarnaast wordt in zo'n definitie het begrip 'temperatuur' als bekend veronderstelt, waar het begrip 'temperatuur' op zijn beurt vaak wordt gedefinieerd door middel van het begrip 'warmte'.

Al met al lijkt het dus zaak, om al deze begrippen eerst goed te definiëren. In de thermodynamica houden we ons dan ook niet alleen maar bezig met het beschrijven van fysische systemen in termen van grootheden als energie, temperatuur, en entropie, maar worden deze grootheden er ook door *gedefinieerd*; dit is, ten dele, de betekenis van de vier Hoofdwetten van de thermodynamica. In wat volgt zullen we de Hoofdwetten bespreken met behulp van experimentele gegevens, en ze gebruiken om enkele macroscopische grootheden te introduceren.

1.2 Temperatuur en de Nulde Hoofdwet

We zullen beginnen met een experimenteel gegeven die ons leidt tot de Nulde Hoofdwet, en daardoor tot het bestaan van temperatuur. We nemen hiertoe een fysisch systeem A dat beschreven wordt door een aantal macroscopische grootheden; een typisch voorbeeld is een gas in een cilinder, dat beschreven wordt door een druk P_A en een volume V_A . Als we het systeem met rust laten, zullen de waarden van de druk en het volume niet veranderen. Verder beschouwen we een tweede systeem B; ook hiervoor nemen we bij wijze van voorbeeld een gas in een cilinder, dat beschreven wordt door een druk P_B en een volume V_B , waarvan de waarden niet veranderen zolang we het systeem met rust laten. Echter, wanneer we de twee cilinders met elkaar in fysiek contact brengen, nemen we waar dat de grootheden (P_A, V_A) van systeem A en de grootheden (P_B, V_B) van systeem B van waarden zullen veranderen. Dit is een wonderlijk experimenteel gegeven; immers, de gassen zelf raken elkaar niet aan, louter hun cilinders! Wat we verder zullen zien is dat de toestandsveranderingen van beide systemen tegelijkertijd zullen ophouden, en beide systemen weer tot rust komen. De waarden (P_A, V_A) van systeem A zullen in het algemeen veranderd zijn in nieuwe waarden (P'_A, V'_A) , en die van systeem B zullen in het algemeen veranderd zijn van (P_B, V_B) naar (P'_B, V'_B) . Dit experimentele resultaat noemen we de *Nulde Hoofdwet van de thermodynamica*: het is het gegeven dat twee systemen, wanneer zij in fysiek contact met elkaar zijn gebracht, beide een toestandverandering ondergaan, tot zij op een gegeven moment niet meer van waarden van hun respectievelijke grootheden veranderen. Men spreekt dan van een *thermodynamisch equilibrium*. De vraag dringt zich dan direct op wanneer de systemen 'weten' wanneer ze in thermodynamisch equilibrium zijn geraakt. Het ligt in eerste instantie voor de hand om te denken dat er equilibrium bereikt is wanneer de systemen beide beschreven worden door dezelfde waarden van de grootheden druk en volume. Dit is echter niet het geval: in het

algemeen geldt bij equilibrium $P'_A \neq P'_B$ en $V'_A \neq V'_B$. Bovendien kan het experiment herhaald worden met twee systemen die niet eens door dezelfde grootheden kunnen worden beschreven (zoals wanneer een cilinder met gas in een stromende rivier wordt geplaatst)! We definiëren daarom een nieuwe grootte, de *temperatuur* T als maat voor het al dan niet in equilibrium zijn van twee fysische systemen. We definiëren de grootte zodanig, dat als twee systemen met elkaar in equilibrium zijn, we zeggen dat zij dezelfde temperatuur hebben. Het kan worden opgemerkt dat dit zowel de temperatuur definieert als dat het een voorschrift betreft tot het meten van een temperatuur. Dit doen we als volgt: we kiezen welk systeem wij als maatstaf gebruiken voor de temperatuur, door af te spreken met welk getal T wij de waarden van de grootheden van het systeem laten overeenkomen. Dit definieert een *temperatuurschaal*, het systeem zelf fungeert dan als *thermometer*. Als we nu willen weten wat de temperatuur is van een ander systeem B, hoeven we dit alleen maar in fysiek contact te brengen met de thermometer: de Nulde Hoofdwet zal er dan zorg voor dragen dat de thermometer van toestand verandert, waarna we via de definitie van de temperatuurschaal kunnen afleiden wat de nieuwe temperatuur is van de thermometer; de Nulde Hoofdwet zegt dan dat het systeem B dezelfde temperatuur heeft.

1.3 Arbeid

In de vorige sectie hebben we gezien dat de Nulde Hoofdwet van de thermodynamica ervoor zorgt dat een systeem van toestand kan veranderen: door simpelweg het systeem in contact te brengen met een ander systeem (ook wel: de omgeving), zullen beide systemen van toestand veranderen totdat een equilibrium is bereikt. Een tweede manier om een systeem van toestand te doen veranderen is door er *arbeid* op te verrichten. In de Newtoniaanse mechanica wordt de arbeid op een massa gedefinieerd als de integraal van de kracht die op de massa werkt over de afstand die de massa aflegt. Het is dus een maat voor de 'moeite' die gedaan moet worden om een massa te verplaatsen wanneer het onder invloed is van externe krachten; het teken van de arbeid (positief dan wel negatief, afhankelijk van conventie) geeft aan of de verplaatsing tegen de kracht in is geweest of met de kracht mee.

In de thermodynamica heeft arbeid een soortgelijke fysische betekenis: ook hier is arbeid een maat voor de moeite die gedaan moet worden tegen krachten in, maar het verschil is dat in het algemeen 'het proces' niet altijd een mechanische massaverplaatsing is, maar de *elk proces dat een toestandsverandering teweeg brengt*; de krachten die overwonnen moeten worden zijn de externe krachten die op het systeem werken. Een voorbeeld de verandering van het volume van een cilinder gevuld met gas, afgedekseld door een zuiger waarop een massa rust. De zuiger met de massa blijft, wanneer het systeem in equilibrium is, op een vaste hoogte steken omdat de zwaartekracht op de massa wordt gecompenseerd door de druk die het gas uitoefent op de zuiger. De toestand van het systeem kan worden veranderd door de druk de zuiger een stuk omhoog te laten duwen, wat neerkomt op het verplaatsen van een massa over een afstand tegen een kracht in: er moet arbeid worden verricht om het systeem van toestand te doen veranderen.

Arbeid kan op veel manieren worden geleverd, maar kan altijd worden herleid tot een operatie die een mechanische actie tot gevolg heeft, of door een mechanische actie teweeg is gebracht. Zo kan, als voorbeeld, de temperatuurstijging van een gas door middel van een elektrisch verhittingselement gezien worden als het gevolg van een mechanische actie: we hoeven ons alleen maar voor te stellen dat de elektriciteit van het verhittingselement geleverd wordt door een dy-

namo die aangestuurd wordt door een vallende massa. Op soortgelijke manieren kunnen vele processen (chemisch, elektrisch, mechanisch) altijd herleid worden tot een simpele mechanische operatie, waarvoor we in het vervolg vaak in gedachten een vallende massa of de beweging van een zuiger zullen nemen. Dit is gunstig, omdat we dan de arbeid als een algemene uitdrukking kunnen opschrijven, zoals we dadelijk zullen doen. Er dienen twee opmerkingen te worden gemaakt: ten eerste is het niet zo dat *elk* proces dat een toestandsverandering teweeg brengt vertaald kan worden naar een mechanische arbeid: voor toestandsveranderingen ten gevolge van de Nulde Hoofdwet is zo'n herleiding onmogelijk. Ten tweede is de vertaalslag zuiver theoretisch: we zullen later zien dat in werkelijkheid een mechanische constructie, die een proces omzet in een geheel equivalente verplaatsting dx in een krachtveld, een fysieke onmogelijkheid is. In het taalgebruik van latere secties: een machine die met 100% efficiëntie energie omzet in arbeid is niet mogelijk; echter, als mentaal gereedschap om een willekeurige manier van arbeid leveren te vertalen naar een mechanisch proces, mogen we ons deze ideale situatie voorstellen.

Als arbeid te snel wordt geleverd, hebben de interne delen van het systeem niet de tijd om zich aan te passen aan elkaar, waardoor de delen niet onderling in thermodynamisch equilibrium zijn. Als gevolg daarvan zullen er delen zijn van het systeem dat door een andere set waarden van de grootheden P, V, T, \dots beschreven worden dan andere delen. Dat betekent dat het geen zin meer heeft om het gehele systeem te beschrijven in toestandsgrootheden, en kan het alleen nog beschreven worden als een ingewikkelde organisatie van deelsystemen, ieder met een eigen set parameters die afhangen van de waarden van de parameters van de andere deelsystemen. Vandaar dat we nu het concept introduceren van het *quasi-statische proces*: dit is een proces dat het systeem ondergaat wanneer er slechts een heel kleine hoeveelheid arbeid wordt geleverd. Als gevolg hiervan verandert het systeem weliswaar van toestand, maar liggen begin-en eindtoestand zo dicht bij elkaar dat we veilig mogen aannemen dat op elk tijdstip het systeem in equilibrium is met zijn omgeving.

Een quasi-statisch proces kan verwezenlijkt worden in het laboratorium door het systeem ruimschoots de tijd te geven in een nieuw equilibrium te geraken met zijn omgeving na elke kleine hoeveelheid arbeid uit te oefenen. Hoelang dit duurt hangt af van het systeem en van de verandering die bewerkstelligd wordt, maar thermodynamica houdt zich niet bezig met het (uitrekenen van) zulke tijdsduren. Hoe we weten wanneer een equilibrium wordt bereikt (en: *dat* dat überhaupt mogelijk is) wordt gegarandeerd door de Nulde Hoofdwet. Vanaf nu zullen we met het veranderen van de toestand van een systeem altijd een quasi-statisch proces bedoelen.

Aangezien een fundamentele aanname is dat de geleverde arbeid slechts zeer klein is, kunnen we de arbeid in infinitesimale vorm schrijven met behulp van het differentiaal-symbool

$$dW. \tag{1.1}$$

In veel takken van de natuurkunde worden differentiaal geschreven met een andere notatie. Verplaatsing, een infinitesimale verandering van positie, bijvoorbeeld, schrijft met meestal met een rechte 'd': dx . Echter, er is een subtiel maar zeer belangrijk verschil tussen een differentiaal zoals arbeid en een differentiaal als verplaatsing, wat het wenselijk maakt een andere notatie te introduceren. Op dit belangrijke verschil zullen we dadelijk terugkomen.

Eerst zullen we een uitdrukking aan dW toekennen die nodig is om het doen van de de integratie daadwerkelijk mogelijk te maken. Zoals we al hadden gezien kan het verrichten van arbeid altijd worden vertaald naar een mechanisch proces zoals het verplaatsen van een zuiger. Deze voorstelling staat ons toe om de arbeid te schrijven in termen van meetbare grootheden.

Immers, arbeid is gedefinieerd als $dW = F dx$, en aangezien een kracht werkend op een oppervlak A geschreven kan worden als $F = PA$, waar P de druk is die wordt uitgeoefend op het oppervlak. We kunnen, via onze mentale geidealiseerde machine, de verrichte arbeid dan ook schrijven als

$$\begin{aligned} dW &= -PA dx \\ &= -P dV \end{aligned} \tag{1.2}$$

waar in de eerste stap een minteken is geïntroduceerd als conventie, en in de laatste stap is gebruikt dat een verplaatsing dx van een oppervlak A hetzelfde is als het vergroten van het volume V met een hoeveelheid dV . Het minteken is zodanig gekozen, dat het verkleinen van het volume overeenkomt met een positieve arbeid; fysisch wordt er dan een kracht door de omgeving uitgeoefend op het systeem. Een vergroting van het volume komt overeen met een positieve arbeid, en betekent fysisch dat het systeem een kracht uitoefent op de omgeving. Aan deze uitdrukking zien we nog eens de noodzaak terug van het introduceren van het begrip quasi-statisch proces: als we hadden toegestaan dat het systeem niet in equilibrium was geraakt, zou er van een druk P geen sprake kunnen zijn geweest als beschrijving van het gehele systeem. Uiteraard zou men wel een positie-afhankelijkheid aan de druk kunnen toekennen om zo op te vangen dat de druk niet uniform is over het systeem, maar dan kan er nog altijd niet over het volume worden geïntegreerd omdat deze grootte zelf niet positieafhankelijk is. Nu de differentiaal is uitgedrukt in termen van meetbare grootheden, kan dW worden geïntegreerd om de totale hoeveelheid arbeid te vinden die verricht wordt door het systeem wanneer het een proces ondergaat dat, via onze mentale geidealiseerde machine, het volume van een zuiger laat vergroten van V_1 naar V_2 :

$$W = \int dW = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \tag{1.3}$$

De uitkomst van deze integraal kunnen we niet berekenen zolang we niet weten hoe de druk P en het volume V van elkaar afhangen. Zulke informatie wordt niet geleverd door de thermodynamica, die zich immers alleen bezig houdt met de universele eigenschappen van fysische systemen; in plaats daarvan is de gezochte relatie tussen druk en volume een eigenschap van het specifieke systeem dat we willen beschrijven. Het is aan experiment (of aan de theoretische fysica) om een verband tussen P en V te leveren voor een gegeven fysisch systeem. Een verband tussen de toestandsgrootheden van een systeem heet de *toestandsvergelijking* van het systeem.

Een voorbeeld van een fysisch systeem is een cilinder gevuld met een ideaal gas: een gas onder lage druk, waarvan experimenten door Boyle en Gay-Lussac hebben aangetoond dat druk, temperatuur, en volume aan elkaar gerelateerd zijn via een toestandsvergelijking die bekend staat als de *ideale gaswet*:

$$PV \propto T; \tag{1.4}$$

we zullen de ideale gaswet in een latere sectie in meer detail bespreken. Wanneer we het volume van de cilinder willen veranderen $V_1 \rightarrow V_2$ vinden we dan direct

$$W \propto - \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV. \tag{1.5}$$

Er kan nu een interessante observatie worden gemaakt: ondanks dat we de toestandsvergelijking van het ideale gas hebben gebruikt, kunnen we *nog steeds* de uitkomst van de integraal

niet berekenen. We zullen daarvoor moeten weten hoe de temperatuur van het ideale gas afhangt van het volume tijdens het proces. Deze informatie wordt niet gegeven door de ideale gaswet, maar door de *manier waarop wij de volumeverandering teweeg brengen*. Zo zijn er meerdere manieren te bedenken waarop we de toestand (P_1, V_1) kunnen eranderen in een toestand (P_2, V_2) . Bijvoorbeeld, we zouden kunnen kiezen eerst het volume even constant te houden tot de juiste druk is bereikt, en daarna bij constante druk het volume kunnen verhogen tot de gewenste waarde; dit is te zien als pad A in Figuur 1.1. Ook zouden we dezelfde toestandsverandering kunnen bewerkstelligen door tegelijkertijd de druk en het volume naar hun nieuwe waarden te brengen, zoals in pad B in Figuur 1.1. Beide paden (en vele andere)

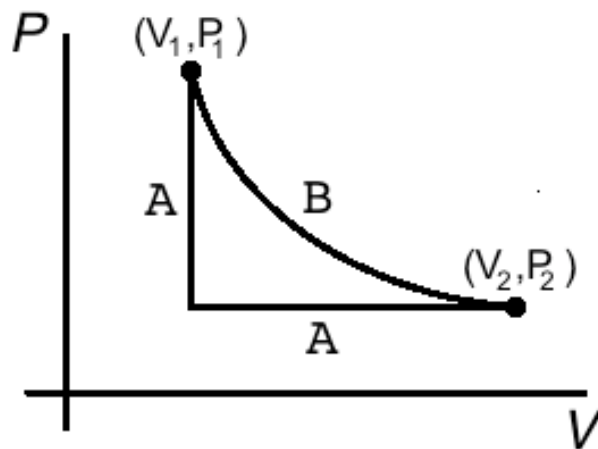


Figure 1.1: Een PV diagram van de toestandsverandering $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$ van een ideaal gas. Twee processen om de verandering teweeg te brengen zijn aangegeven: een proces volgt pad A, waarin eerst bij constant volume de druk wordt verlaagd van waarde P_1 naar P_2 , en daarna bij constante druk het volume wordt verhoogd van waarde V_1 naar V_2 . Een tweede proces volgt pad B, waarin druk en volume omgekeerd evenredig aan elkaar zijn.

brengen het systeem van toestand (P_1, V_1) naar toestand (P_2, V_2) , maar alle stellen een andere fysische manier voor waarop dit wordt gedaan. De arbeid benodigd voor deze verandering heeft in het algemeen voor elk pad een andere waarde. Dit kan direct worden gezien door naar de oppervlaktes te kijken onder de curve van de paden A en B. Deze zijn een maat voor de waarde van de benodigde arbeid, en laten direct zien dat de volumeverandering door middel van pad A minder arbeid kost dan door middel van pad B. Om de waarden van de arbeid exact uit te rekenen kan vergelijking 1.5 worden gebruikt.

Uit dit voorbeeld kunnen een aantal belangrijke conclusies worden getrokken. Ten eerste, het feit dat de waarde van de arbeid benodigd om een systeem van toestand te doen veranderen afhankelijk is van de manier waarop de verandering teweeg wordt gebracht, betekent dat het onmogelijk is om aan het getal 'W' te zien wat de nieuwe toestand van het systeem is. Het getal W doet alleen een uitspraak over de manier waarop een systeem van toestand aan het veranderen is, niet wat de toestand van het systeem is. Met andere woorden: arbeid is geen toestandsgrootte. Een systeem heeft een druk, een volume; een systeem 'heeft' geen arbeid. Het is om deze reden dat we de differentiaal van de arbeid aanduiden met een ander symbool \vec{d} dan gebruikelijk is in de natuurkunde. We bedoelen daarmee dat het integreren van de differentiaal niet een eenduidige eindige hoeveelheid oplevert wanneer louter begin en

eindpunt van de integraal is vastgelegd: de differentiaal heeft nog extra informatie nodig (te weten: het pad van integratie) om tot een eenduidige eindige waarde van de arbeid te komen. De naam van een differentiaal als dW is dan ook een *inexacte differentiaal*. In andere woorden kan gezegd worden: een inexacte differentiaal is een differentiaal van een grootte die geen toestandsgrootte is. In de volgende sectie zullen we dieper ingaan op de wiskundige consequenties van de inexactheid van een differentiaal.

De vraag kan worden gesteld wat de oorzaak is van deze pads-afhankelijkheid. In ons voorbeeld van het ideale gas wordt het antwoord gegeven door de aanwezigheid van temperatuur: het feit dat de toestandsvergelijking van het ideale gas de temperatuur als een van haar variabelen heeft, is de directe oorzaak van het bestaan van meerdere paden. Immers, als de temperatuur niet in de vergelijking zou voorkomen, zou de vergelijking een omgekeerd evenredig verband zijn tussen druk en volume, en zou er in Figuur 1 maar *een enkel pad* mogelijk zijn tussen de begintoestand (P_1, V_1) en eindtoestand (P_2, V_2) (dit is wat in de figuur pad B werd genoemd). Pad A bestaat uit twee deelpaden, waarvan het eerste deel (constant volume) overeenkomt met een temperatuur die evenredig is met de druk, waar het tweede deel (constante druk) overeenkomt met een temperatuur die evenredig is met het volume. Beide manieren van het gas van toestand te laten veranderen zijn mogelijk in het laboratorium door op de juiste manier temperatuur te reguleren (bijvoorbeeld door een thermokoppel in het gas te plaatsen die extern bediend kan worden), en beide manieren leveren een eigen waarde op voor de arbeid W . Zo volgt dat temperatuur een heel speciale grootte is in de natuurkunde: haar bestaan (geïmpliceerd door de Nulde Hoofdwet) maakt van arbeid een padafhankelijke grootte. Om hier meer inzichten in te krijgen maken we nu een uitstap naar de Newtoniaanse mechanica.

1.4 Intermezzo: arbeid in de Newtoniaanse mechanica

In de vorige sectie hebben we kennis gemaakt met het begrip arbeid, dat was gedefinieerd als het produkt van de hoeveelheid verplaatsing van een massa en de kracht die op de massa werkt. In infinietsimale vorm noteerden we deze als dW . Een eindige hoeveelheid arbeid W kon worden gevonden door dW te integreren en het bleek toen dat *de uitkomst van deze integraal niet vastligt wanneer louter begin- en eindtoestand zijn gegeven*: de waarde van de uitkomst hangt *ook* af van het pad dat genomen wordt om het systeem van deze begintoestand naar deze eindtoestand te brengen. In het laboratorium betekent dit simpelweg dat er meerdere manieren zijn om een systeem dezelfde verandering van toestand te doen laten ondergaan, en dat in het algemeen elke manier een eigen hoeveelheid arbeid kost.

Dit lijkt in strijd te zijn met wat we weten uit de Newtoniaanse mechanica: ook daar wordt het begrip arbeid gedefinieerd als de verplaatsing van massa over een afstand onder invloed van een kracht, maar daar wordt (meestal) geen melding gemaakt van enige padafhankelijkheid. Bijvoorbeeld: het optillen van een steen van massa m van de grond tot een gegeven hoogte h vereist het doen van een bepaalde hoeveelheid arbeid (te weten: mgh , waar g de zwaartekrachtsversnelling is op het aardoppervlak), en is onafhankelijk van het pad (in dit geval: een letterlijk pad door de ruimte) waarlangs de steen naar deze hoogte is getild. Wat is het verschil tussen de arbeid zoals geformuleerd in de Newtoniaanse mechanica en zoals geformuleerd in de thermodynamica?

Het antwoord zit verscholen in de kracht F in de definitie van arbeid: het hangt er maar net van af welke krachten er werken wil de arbeid padonafhankelijk zijn. Dit kunnen wij ons

makkelijk voorstellen in het voorbeeld van de steen: als wij naast de zwaartekracht ook nog een windkracht introduceren die tegen de steen blaast, dan is het makkelijk voor te stellen dat de arbeid die geleverd moet worden afhankelijk is van het gekozen pad. Immers, op grote hoogte blaast de wind vaak harder dan op lage hoogten, dus volgt direct dat het verplaatsen van de steen via een pad dat relatief lang op grote hoogten is, meer arbeid kost dan een pad dat op lage hoogten blijft. Een ander voorbeeld is het verschuiven van een zware doos over een ruwe ondergrond van positie A naar B: het pad dat in een rechte lijn van A naar B gaat vraagt minder arbeid dan het pad dat van A naar B gaat in een grote boog.

Uit zulke gedachtenexperimenten volgt dat het aan de kracht F (of: de som van krachten) moet zijn te bepalen of de arbeid onafhankelijk is van het gekozen pad: het moet dan ook mogelijk zijn om een criterium te formuleren die bepaalt of een gegeven kracht een padonafhankelijke arbeid oplevert, of een padafhankelijke arbeid. In wat volgt zullen we dit criterium bespreken en bovendien laten zien dat, onder enkele aanvullende aannames, er een grootheid te definiëren is die niet verandert tijdens een mechanisch proces.

We herhalen hiertoe even de grondslagen van de Newtoniaanse mechanica. Deze theorie beschrijft de beweging van massa onder invloed van krachten, en doet dat in zijn volledigheid door het gebruiken van de drie Wetten van Newton. Van belang voor onze discussie is met name de Tweede Wet van Newton: deze zegt de invloed van een kracht op beweging van een massa m altijd zodanig is, dat de massa zal afwijken van een rechte lijn, en/of van snelheid zal veranderen, en dat de snelheidsverandering a altijd plaats zal vinden in de richting van de kracht en in directe evenredigheid met de grootte van de kracht F . In formuleform wordt dit uitgedrukt als volgt:

$$\vec{F} = m \vec{a}. \quad (1.6)$$

Deze formule is een beschrijving in de drie plaatsdimensies, maar we zullen voorlopig de versimpelende aanname doen dat de beweging en kracht beide geheel eendimensionaal zijn. We kiezen voor die ene bewegingsrichting de x -richting, en hebben dan dus de bewegingswet

$$F = m a, \quad a = \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (1.7)$$

Verder zullen we aannemen dat de kracht die op de massa werkt louter een functie is van de positie x van de massa:

$$F = F(x). \quad (1.8)$$

Voorbeelden van zulke krachten zijn de Wet van Hooke (die de terugtrekkende kracht beschrijft die een veer uitoefent op een massa) en de zwaartekracht in radiale richting. Voor zulke krachten kunnen we de arbeid, benodigd om de massa te verplaatsen van positie x_1 naar x_2 , direct opschrijven:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx. \quad (1.9)$$

Het volgt dan uit de fundamentele stelling van de Calculus dat de uitkomst van de integraal geheel vastligt wanneer de waarden x_1 en x_2 bekend zijn. In lijn van de discussie van de vorige sectie, volgt dan ook dat de arbeid W een grootheid is waarmee we huidige toestand (dit wil zeggen: positie van de massa na de verplaatsing) uniek kunnen beschrijven: W is een toestandsgrootheid van het systeem van de bewegende massa. Het is gebruikelijk om de toestandsgrootheid, verkregen uit de definitie van arbeid, de *potentiele energie* V te noemen. Specifieker, als we de kracht definiëren als (minus) de plaatsafgeleide van de potentiele energie,

$$F(x) = -\frac{d}{dx} V(x), \quad (1.10)$$

volgt voor de uitkomst van de integraal direct de uitdrukking

$$\int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = V(x_1) - V(x_2). \quad (1.11)$$

De integraal 1.9 kunnen we ook op een andere manier schrijven. Door de integratievariabele x te herschrijven naar de tijd als een integratievariabele t , vinden we:

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx &= \int_{t_1}^{t_2} F(x(t)) \frac{dx}{dt} dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} F(x(t))v(t) dt \end{aligned} \quad (1.12)$$

waarin $t_{1,2}$ de tijdstippen zijn waarop de massa zich op positie $x_{1,2}$ bevindt. Via de Tweede Wet van Newton kan de kracht worden herschreven als $ma(t)$, zodat we vinden

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} F(x(t))v(t) dt &= \int_{t_1}^{t_2} m a(t)v(t) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2}mv^2(t) \right) dt \\ &= K(t_2) - K(t_1) \end{aligned} \quad (1.13)$$

waarin we de *kinetische energie* $K \equiv \frac{1}{2}mv^2(t)$ hebben gedefinieerd. Door nu 1.11 en 1.13 aan elkaar gelijk te stellen vinden we

$$K(t_1) + V(x(t_1)) = K(t_2) + V(x(t_2)), \quad (1.14)$$

oftewel *de som van de potentiële energie en de kinetische energie is constant in de tijd*. Deze combinatie van functies noemen we de *energie*, en speelt, zoals bekend mag zijn, een grote rol in de Newtoniaanse mechanica.

We zijn tot dit resultaat gekomen door een aantal aannames te hebben gedaan. Ten eerste hebben we aangenomen dat ons mechanische systeem geheel eindimensionaal is. Het gevolg van deze aanname was dat de arbeid altijd dezelfde waarde heeft ondanks het pad dat we kiezen, en dat stond ons toe om de potentiële energie te definiëren als een toestandsgrootheid. Een tweede aanname die we hebben gedaan, was dat de kracht louter van de positie afhangt. Gevolg van deze aanname was dat de som van de kinetische en potentiële energie behouden is. Was dit niet het geval geweest maar zou, bijvoorbeeld, de kracht ook expliciet van de tijd hebben afgehangen, dan zou de potentiële energie ook expliciet van de tijd hebben afgehangen $V(x(t), t)$. We zouden dan vinden dat de tijdsafgeleide van de energie niet meer behouden is:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2}mv^2 + V(x(t), t) \right) &= mv(t)a(t) + \frac{d}{dt}V(x(t), t) \\ &= mv(t)a(t) + \frac{dx(t)}{dt} \frac{\partial}{\partial x}V(x(t), t) + \frac{\partial}{\partial t}V(x(t), t) \\ &= mv(t)a(t) - v(t)ma(t) + \frac{\partial}{\partial t}V(x(t), t) \\ &= \frac{\partial}{\partial t}V(x(t), t) \\ &\neq 0. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Het is eenvoudig na te gaan dat dezelfde conclusie volgt voor elke kracht die meer dan louter een plaatsafhankelijkheid kent. Zo is het bijvoorbeeld zo dat wrijvingskracht op een massa een functie is van de snelheid, waardoor direct geldt dat de energie van de massa niet behouden is.

Tot zover ons eendimensionale systeem. Uiteraard zijn veel systemen niet eendimensionaal (zoals in ons voorbeeld van de verschoven zware doos), waardoor het niet meer vanzelfsprekendheid is dat we de arbeid kunnen interpreteren als een toestandsgrootte. Ten tweede zijn er krachten die wel degelijk expliciet van de tijd afhangen (zoals in ons voorbeeld van de steen in de wind), waardoor in het algemeen de energie niet behouden is. Tenslotte hebben we hier een *mechanisch* systeem beschouwd, waarin alle invloeden door de Tweede Wet van Newton worden beschreven.

We kunnen onze inzichten uitbreiden door meer-dimensionale mechanische systemen te beschouwen. Hiertoe nemen we de Tweede Wet van Newton in haar vectorvorm, (1.6), en schrijven de arbeid op als volgt

$$W = \int_{\vec{x}_1}^{\vec{x}_2} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}, \quad (1.16)$$

en vragen ons opnieuw af of de uitkomst afhangt van het pad waarover de verplaatsing $d\vec{x}$ wordt gedaan. Een manier om een antwoord te formuleren is door ons te realiseren dat als de arbeid een toestandsgrootte is, de uitkomst van de integraal louter af kan hangen van de waarden van beginpunt x_1 en eindpunt x_2 . Maar dan moet ook gelden dat een verplaatsing van een punt x_1 via elk willekeurig pad terug naar ditzelfde punt x_1 een integraalwaarde van nul oplevert:

$$W = \int_{\vec{x}_1}^{\vec{x}_1} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = 0 \quad (1.17)$$

De vraag of de arbeid een toestandsgrootte is kan dan ook worden herformuleerd als volgt: aan welke eis moet de kracht $F(\vec{x})$ voldoen opdat de kringintegraal van deze kracht gelijk is aan nul? Van groot belang in het beantwoorden van deze vraag is de *Stelling van Stokes*, welke zegt dat de lijnintegraal van een vector \vec{B} over een gesloten pad C gelijk is aan de integraal van de rotatie¹ van deze vector over het oppervlak A die omsloten is door het pad C .

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{r} = \int_A (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \cdot d\vec{S}. \quad (1.18)$$

Toegepast op (1.17) zegt de Stelling van Stokes dat de integraal voor elk gesloten pad nul oplevert wanneer de kracht een rotatie heeft die gelijk is aan nul. Met andere woorden, de arbeid W is een toestandsgrootte wanneer er geldt

$$\vec{\nabla} \times \vec{F}(\vec{x}) = 0. \quad (1.19)$$

In componentnotatie opgeschreven vertaalt deze conditie zich in drie vergelijkingen:

$$\frac{\partial}{\partial y} F_z = \frac{\partial}{\partial z} F_y, \quad \frac{\partial}{\partial z} F_x = \frac{\partial}{\partial x} F_z, \quad \frac{\partial}{\partial x} F_y = \frac{\partial}{\partial y} F_x. \quad (1.20)$$

¹Het symbool $\vec{\nabla}$ is een vectoroperator en is een maat voor de plaatsafgeleide in meerdere dimensies. In cartesische coördinaten is de definitie $\vec{\nabla} \equiv (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$. De *rotatie* van een vector $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$ is gedefinieerd als het uitproduct van $\vec{\nabla}$ en \vec{B} , en heeft als uitkomst de volgende vector: $\vec{\nabla} \times \vec{B} = (\frac{\partial B_z}{\partial y} - \frac{\partial B_y}{\partial z}, \frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_y}{\partial x} - \frac{\partial B_x}{\partial y})$.

Het is nu erg makkelijk om voor een gegeven vectorkracht te bepalen of de arbeid een toestandsgrootheid is: we hoeven alleen maar na te gaan of aan vergelijking (1.20) is voldaan. Als dat het geval is (men spreekt dan over een *conservatieve kracht*), is de waarde van de arbeid W onafhankelijk van het gekozen pad waarover de verplaatsing plaats heeft gevonden, en is de arbeid dus een toestandsgrootheid. Zo is eenvoudig na te gaan dat de kracht

$$\vec{F}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} yx \\ x^2 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

geen conservatieve kracht is, terwijl de kracht

$$\vec{F}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

dat wel is.

In navolging van de discussie van het eindimensionale geval kunnen we voor systemen waarin louter conservatieve krachten werken een potentiële energie $V(\vec{x})$ definiëren als de uitkomst van de integraal voor de arbeid:

$$\begin{aligned} W &= \int_{\vec{x}_1}^{\vec{x}_2} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \\ &\equiv V(\vec{x}_1) - V(\vec{x}_2), \end{aligned} \quad (1.23)$$

via de definitie²

$$\vec{F}(\vec{x}) = -\vec{\nabla}V(\vec{x}) \quad (1.24)$$

Hiermee is de vraag beantwoord onder welke conditie er een potentiële energiefunctie bestaat. Wat betreft de vraag of de totale energie behouden is, kan in navolging van het een-dimensionale geval eenvoudig worden nagegaan dat $V(\vec{x}(t)) + K(t)$, waarin $K(t) \equiv \frac{1}{2}m\vec{v}^2(t)$, weer een behouden grootheid is wanneer de kracht op het systeem louter afhangt van de positie $\vec{x}(t)$.

Hiermee zijn we aan het eind gekomen van de verhandeling over de pad-afhankelijkheid en het behoud van energie in systemen beschreven door Newtoniaanse mechanica. In het algemeen worden systemen echter niet alleen maar beschreven door Newtoniaanse mechanica, maar spelen ook andere invloeden een rol. We zullen daarom nu terugkeren naar algemene systemen.

1.5 Interne energie en de Eerste Hoofdwet

We zullen nu terugkeren naar algemene systemen (dit wil zeggen: systemen waarin ook niet-mechanische invloeden een rol spelen bij het veranderen van de toestand). Een voorbeeld hadden we al gezien in het systeem van een ideaal gas in een zuiger: het feit dat er een toestandswijziging teweeg gebracht kan worden door werking van de Nulde Hoofdwet laat al zien dat er meer aan de hand zou kunnen zijn dan alleen maar Newtoniaanse mechanica. Zo zou een temperatuursverandering plaats hebben gevonden doordat de zuiger in thermisch contact heeft gestaan met een ander systeem, waardoor, volgens de Nulde Hoofdwet, er na verloop van tijd een nieuw equilibrium wordt bereikt zonder dat daar mechanische krachten

²De werking van $\vec{\nabla}$ op een scalar v heet de *gradient* van v , en is een vector met als uitdrukking $\vec{\nabla}v = \left(\frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial z}\right)$.

aan verbonden zijn geweest. We hebben dan ook geen enkele reden om bij voorbaat te mogen concluderen dat de arbeid verricht bij de toestandsverandering pad-onafhankelijk is, en inderdaad zagen we al dat dat typisch niet het geval was.

We beschouwen nu de volgende situatie: we gaan ervan uit dat toestandsverandering niet plaatsheeft door de Nulde Hoofdwet. Er zijn dan nog altijd vele manieren waarop de toestand van het ideale gas kan worden veranderd door arbeid te verrichten; men spreekt dan van een toestandsverandering door een *adiabatisch proces*³. We nemen als voorbeeld een gas dat wordt verhit: dit kan worden gedaan door een verhittingselement in het gas aan te brengen, of er kan een klein draaiend schoepenrad in het gas worden geplaatst, etc. In alle gevallen kan, volgens onze mentale geidealiseerde machine, zo'n toestandsverandering worden gezien als teweeggebracht door een mechanische verplaatsing van een massa, en op deze manier kan men in een laboratorium meten wat de geleverde arbeid is. Zulke experimenten zijn uitvoerig gedaan door, onder anderen, James Prescott Joule, en hebben een wonderlijk resultaat uitgewezen: *de adiabatische arbeid benodigd om een toestandsverandering teweeg te brengen blijkt onafhankelijk te zijn van het proces*.

Dit is zeer opmerkelijk: we hebben geen enkele reden om aan te mogen nemen dat de verrichte arbeid pad-onafhankelijk is. Immers, in het geval dat de verhitting plaatsvond door middel van een elektrisch element is er van mechanische arbeid alleen sprake via onze geidealiseerde machine; in het geval van verhitting door een schoepenrad is de arbeid wel mechanisch, maar is het niet zondermeer duidelijk dat de benodigde kracht conservatief is. Het is al met al dus zeker niet gegarandeerd dat de benodigde arbeid padonafhankelijk is. Het experimentele gegeven dat dat wel degelijk altijd het geval is voor een adiabatische toestandsverandering is dan ook geen gevolg van onze eerdere overwegingen met betrekking tot de Newtoniaanse mechanica, maar is een *fundamenteel nieuw resultaat*, dat ons dadelijk zal leiden tot de volgende hoofdwet van de thermodynamica.

Het experimentele gegeven heeft een zeer belangrijk gevolg, in directe navolging van de discussie over Newtoniaanse mechanica: het feit dat de benodigde arbeid pad-afhankelijk is, betekent dat *de arbeid kan worden gebruikt als grootte om de toestand van het systeem te beschrijven*. Het is dus mogelijk om de arbeid te schrijven als het verschil van de waarden van een nieuwe functie op begintoestand en eindtoestand. Deze functie is vergelijkbaar met de potentiële energie V die we al zagen bij mechanische systemen onder invloed van een conservatieve kracht, en heet de *interne energie* U van het systeem. We schrijven dan ook:

$$U(2) - U(1) = \int_1^2 dW, \quad (1.25)$$

waar 1, 2 de twee toestanden beschrijven, of, in infinitesimale vorm,

$$dU = dW. \quad (\text{adiabatisch proces}) \quad (1.26)$$

De interne energie U is dus de adiabatische arbeid benodigd om een systeem van toestand te laten veranderen.

Een belangrijke opmerking dient te worden gemaakt: de interne energie behelst geen *nieuwe* informatie over het systeem: het is louter een andere manier om de toestand van het systeem te helpen beschrijven. Bijvoorbeeld: een ideaal gas in een cilinder wordt al volledig

³Het begrip 'adiabatisch proces' kent vele betekenissen in de natuurkunde. Vaak bedoelt men ermee dat het proces infinitesimaal langzaam plaatsvindt, maar in de context van de thermodynamica wordt bedoeld dat het proces niet het gevolg is van de werking van de Nulde Hoofdwet. Infinitesimaal langzaam verloopende processen hadden we al aangeduid als quasi-statische processen.

beschreven met de grootheden druk P , volume V , en temperatuur T ; het feit dat aan het systeem een interne energie U kan worden toegekend, betekent niet dat het gas nu door vier grootheden vastgelegd is; het betekent slechts dat we een van de drie grootheden P , V , T mogen vervangen door U . Een andere manier om dit te verwoorden is, door op te merken dat als de druk, het volume, en de temperatuur van het gas bekend zijn, de waarde van de interne energie geheel vastligt.

Wat nu als de toestandsverandering niet adiabatisch is verricht, oftewel: als de toestandsverandering (deels) plaats heeft gevonden door de werking van de Nulde Hoofdwet? In dat geval kan er nog altijd een interne energie functie U worden gedefinieerd. Immers, als een systeem van toestand is veranderd, kan aan de eindtoestand van het systeem niet meer worden herleid op welke manier de verandering plaats heeft gehad. Dat betekent dat als de toestandsverandering niet adiabatisch tot stand is gekomen, we voor alle praktische doeleinden (dit wil zeggen: betrekking hebbend op de eindtoestand) ons voor mogen stellen dat dat wel degelijk adiabatisch is gebeurd. De interne energiefunctie kan daarom worden gedefinieerd voor *elk* systeem, onafhankelijk of de toestand ervan adiabatisch teweeg was gebracht of door de Nulde Hoofdwet. Echter, in het laatste geval gaat (1.25) niet meer op: als de toestand van het systeem niet via een adiabatisch proces is veranderd, kan dU niet meer louter worden toegekend aan het verrichten van arbeid, maar moet er een andere vorm van energieverandering worden toegevoegd. Deze noemt men de *warmte*, en wordt aangegeven met dQ . Voor algemene processen geldt daarom

$$dU = dW + dQ. \quad (\text{willekeurig proces}) \quad (1.27)$$

De warmte Q is dus dát deel van de interne energie U van een systeem dat niet door adiabatiese arbeid is toegevoegd, maar door werking van de Nulde Hoofdwet.

Het volgt direct dat warmte geen toestandsgröotheid is, en dat de infinitesimale vorm geschreven moet worden als een inexacte differentiaal. Immers, aangezien de toestand van het systeem gespecificeerd kan worden door de interne energie zonder rekenschap te hoeven nemen aan de manier waarop het proces plaats heeft gevonden, kan na afloop van het proces niet worden herleid hoeveel energieverandering ten gevolge van arbeid en hoeveel ten gevolge van warmte heeft plaatsgehad.

Vergelijking (1.27) staat bekend als de *Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica*. Vaak wordt deze samengevat door te stellen dat de interne energie van een gesloten systeem (dit wil zeggen: wanneer op het systeem geen adiabatiese arbeid wordt verricht danwel de Nulde Hoofdwet geen processen in gang zet) behouden is. Immers, voor een gesloten systeem geldt dat zowel dW als dQ gelijk zijn aan nul, en daarmee dat er geen verandering van interne energie is. De Eerste Hoofdwet zegt echter nog veel meer: zij postuleert niet alleen dat de energie behouden is, maar ook dat *energie gedefinieerd kan worden*. Tenslotte zegt zij, dat een verandering van interne energie plaats kan hebben door het verrichten van arbeid op het systeem en door werking van de Nulde Hoofdwet; in het laatste geval geven we de toegevoegde/afgevoerde interne energie aan met de naam warmte.

In de volgende sectie zullen we de Eerste Hoofdwet toepassen door een ideaal gas te beschouwen.

1.6 Voorbeeld: een ideaal gas

Een ideaal gas is gedefinieerd als een gas waarvan de relatie tussen de druk P , het volume V , en de temperatuur T gegeven wordt door de toestandsvergelijking

$$PV = nRT. \quad (1.28)$$

Hierin is R de *ideale gasconstante*⁴, en is n een maat voor de hoeveelheid deeltjes van het gas. In wat volgt zullen we aannemen dat het gas zich ten alle tijden in een afgesloten zuiger bevindt en er geen chemische reacties plaatsvinden, zodat het aantal deeltjes niet verandert: we nemen dan ook aan dat n een constante is. De ideale gaswet is experimenteel vastgesteld door Boyle in de 17^e eeuw en Gay-Lussac in de 18^e eeuw, en geldt bij zeer goede benadering voor gassen onder lage druk. Verder hebben experimenten van J.P. Joule aangetoond dat de interne energie U van een ideaal gas bij zeer goede benadering louter afhangt van de temperatuur van het gas:

$$U = U(T). \quad (1.29)$$

Ideale gassen verschillen van elkaar in de mate waarin zij in staat zijn interne energie op te nemen van de omgeving door middel van de Nulde Hoofdwet. Een maat voor de warmteopname is de *warmtecapaciteit* C van het gas, gedefinieerd als de hoeveelheid energie, geleverd door de Nulde Hoofdwet, benodigd om de temperatuur te verhogen. Aangezien de hoeveelheid benodigde warmte afhangt van de toestand van het gas, wordt er onderscheid gemaakt tussen warmtecapaciteit C_P , de warmte benodigd als het gas onder constante druk wordt gehouden, en de warmtecapaciteit C_V , de warmte benodigd als het volume van het gas constant wordt gehouden. Deze zijn als volgt gedefinieerd:

$$C_V \equiv \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V, \quad C_P \equiv \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P. \quad (1.30)$$

Deze warmtecapaciteiten kunnen we uitdrukken de hoeveelheid interne energie benodigd om de temperatuur te verhogen. Immers, er geldt via de Eerste Hoofdwet

$$dU = -PdV + dQ, \quad (1.31)$$

zodat de definitie van de warmtecapaciteit C_V herschreven kan worden als

$$\begin{aligned} C_V &= \left. \frac{dU}{dT} \right|_V + P \left. \frac{dV}{dT} \right|_V \\ &= \left. \frac{dU}{dT} \right|_V \\ &= \frac{dU}{dT}, \end{aligned} \quad (1.32)$$

waar in de tweede stap is gebruikt dat we het gas beschouwen bij constant volume, en in de laatste stap dat de interne energie van een ideaal gas alleen afhangt van de temperatuur, zodat de partiele differentiatie vervangen kan worden door een normale differentiatie. De uitkomst is een eenvoudig meetbare grootheid, aangezien de interne energie vastligt wanneer

⁴De ideale gasconstante heeft als waarde 8.315 J/K. Voor onze theoretische beschouwingen hebben we de waarde echter niet nodig.

de temperatuur, druk, en volume van het gas gemeten zijn. Hiermee ligt de warmtecapaciteit C_V vast. De warmtecapaciteit C_P kan vervolgens worden uitgedrukt in C_V door de ideale gaswet te differentieren:

$$\begin{aligned} n R dT &= P dV + V dP \\ &= (dQ - C_V dT) + V dP, \end{aligned} \quad (1.33)$$

waar in de tweede stap de vergelijkingen (1.31) en (1.32) zijn gebruikt. Door deze vergelijking te delen door dT en haar te beschouwen bij constante druk wordt gevonden

$$\left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = C_V + n R, \quad (1.34)$$

oftewel

$$C_P = C_V + n R. \quad (1.35)$$

Deze vergelijking zegt dat als de warmtecapaciteit C_V gemeten is, de capaciteit C_P direct volgt. Aangezien $n R$ een positief getal is volgt dat $C_P > C_V$, oftewel dat het meer warmte kost om een ideaal gas van temperatuur te laten stijgen bij constante druk dan bij constant volume. Dit kunnen we eenvoudig fysisch begrijpen: als het volume niet constant wordt gehouden, wordt een deel van de toegenomen interne energie gebruikt om het volume te vergroten, waardoor er minder energie beschikbaar is om de temperatuur te verhogen.

Als laatste voorbeeld zullen we het speciale geval bekijken van een ideaal gas dat adiabatisch van toestand verandert, oftewel een proces ondergaat waarin $dQ = 0$. Uit de Eerste Hoofdwet en (1.32) volgt dan direct dan de warmtecapaciteit C_P wordt gegeven door

$$C_V = -P \frac{dV}{dT}. \quad (1.36)$$

Uit (1.33) en (1.35) volgt een soortgelijke uitdrukking voor de warmtecapaciteit C_V

$$C_P = V \frac{dP}{dT}. \quad (1.37)$$

Door deze twee vergelijkingen op elkaar te delen vinden we een differentiaalvergelijking voor het verband tussen de druk en het volume

$$\frac{1}{P} dP = -\frac{\gamma}{V} dV, \quad (1.38)$$

waarin $\gamma = C_P/C_V$ de verhouding is van de warmtecapaciteiten. Door beide kanten van de differentiaalvergelijking te integreren van de begintoestand (P_1, V_1) naar de eindtoestand (P_2, V_2) vinden we

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\gamma (\ln V_2 - \ln V_1). \quad (1.39)$$

Met behulp van de rekenregels van de logaritmische functie kan dit worden geschreven als

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad (1.40)$$

of, wanneer we de ideale gaswet gebruiken om de druk P uit te drukken in de temperatuur,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (1.41)$$

Deze vergelijking laat zien dat, voor een ideaal gas dat een adiabatiscche toestandsverandering doormaakt, het produkt $TV^{\gamma-1}$ constant is tijdens het proces. Deze relatie geldt voor elk ideaal gas, maar de *waarde* van het quotient γ van de warmtecapaciteiten, de *polytropische exponent*, hangt af van de eigenschappen van het gas (zoals: monoatomisch gas of niet, soortelijk gewicht, etc). Via (1.35) weten we dat in ieder geval geldt dat $\gamma > 1$, maar de exacte waarde moet voor elk specifiek ideaal gas door middel van experiment worden vastgesteld. Voor de meeste ideale gassen geldt dat γ ligt tussen de waarden 1 en 1.4.

1.7 Thermodynamische motoren en de Otto cyclus

De Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica laat zien dat energie op meerdere manieren kan worden toegevoegd aan een systeem: via adiabatiscche arbeid dW danwel via een stroom aan warmte dQ ten gevolge van een temperatuursverschil tussen het systeem en zijn omgeving. De precieze verdeling van energietoevoer over arbeid en warmte ligt niet vast: de inexactheid van de differentialen voor arbeid en warmte laten zien dat er vele manieren zijn om de interne energie van het systeem met een vaste hoeveelheid dU te doen veranderen. Andersom zijn er vele manieren waarop een systeem zijn interne energie terug kan geven aan de omgeving: afhankelijk van het precieze proces dat het systeem doormaakt om een toestandsverandering te ondergaan, kan een deel dW worden gebruikt om arbeid te leveren, en kan een deel dQ stromen naar de omgeving in de vorm van warmte.

In de praktijk zijn we vaak geïnteresseerd in de arbeid die geleverd kan worden door een fysisch systeem op de omgeving. Immers, we hadden al gezien dat arbeid altijd op te vatten is als de uitoefening van een kracht op de omgeving, en kan daarom worden gebruikt om externe mechaniscche processen aan te sturen (het laten rijden van een auto, het optillen van gewicht, het wegschieten van een raket, het aansturen van een elektriciteitsgenerator, etc). Voor zulke doeleinden is het zaak om een proces te ontwikkelen dat zoveel mogelijk van de interne energie van een systeem omzet in arbeid, en zo min mogelijk in warmte. De Eerste Hoofdwet dicteert dat de interne energie van het systeem continue moet worden aangevuld om het proces gaande te houden en dat kan op verschillende manieren. Bijvoorbeeld, in een batterij wordt de interne energie geleverd door chemiscche processen, in een verbrandingsmotor door het aansteken van brandstof, in een watercentrale door de kinetiscche energie van het vallende water, etc. In het vervolg zullen we ons bezig houden met systemen die hun interne energie aanvullen door warmte op te nemen uit de omgeving, en we definiëren daarom een *thermodynamiscche motor* als *een systeem dat warmte opneemt uit de omgeving en deze, in een serie van toestandsveranderingen, omzet in arbeid, en wel zodang dat de toestand van het systeem op het eind van de serie dezelfde is als op het begin*. Een typiscch voorbeeld van een motor is de *Otto cyclus*, waarin een ideaal gas in een zuiger de volgende vier deelprocessen doormaakt:

A: Adiabatiscche compressie: het gas wordt door adiabatiscche arbeid W_A samengeperst; het volume neemt af van V_1 naar V_2 , de druk neemt toe van P_1 naar P_2 ;

B: Isochoriscche drukverhoging: de zuiger wordt extern op zijn plek gehouden zodat het volume van het gas constant blijft; de Nulde Hoofdwet laat het gas warmte Q_H opnemen uit de omgeving zodang dat de druk verhoogt van P_2 naar P_3 ;

C: Adiabatische expansie: de zuiger wordt losgelaten, zodat de hoge druk van het gas de zuiger omhoog stuwt door middel van de adiabatische arbeid W_C . Het volume neemt daardoor toe van V_2 naar V_1 , en de druk neemt af van P_3 naar P_4 ;

D: Isochorische drukverlaging: de zuiger wordt extern op zijn plek gehouden zodat het volume van het gas constant blijft; de Nulde Hoofdwet laat warmte Q_L uit het gas wegstromen naar de omgeving zodanig dat de druk verlaagt van P_3 naar P_1 .

Deze stappen zijn weergegeven in het PV diagram van Figuur 1.2. Zoals is te zien, on-

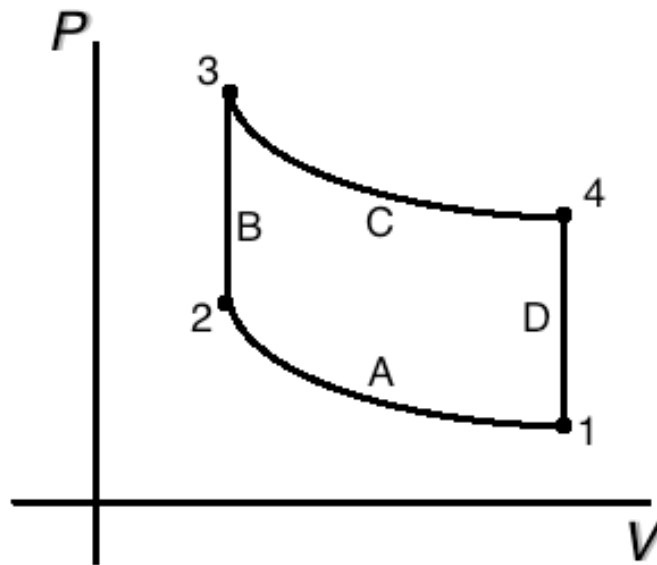


Figure 1.2: Het PV diagram van de Otto cyclus. Het is een serie van vier deelprocessen A, B, C, D die een ideaal gas een serie van toestanden $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ laat doorgaan. In deelproces A moet een arbeid W_A worden uitgeoefend op het systeem, in deelproces B neemt het systeem een warmte Q_H op van de omgeving, in deelproces C oefent het systeem een arbeid W_C uit op de omgeving, en in deelproces D geeft het systeem een warmte Q_L terug aan de omgeving.

dergaat het proces een serie toestandsveranderingen maar dan wel zodanig, dat het na afloop van een cyclus weer dezelfde toestand (P_1, V_1) heeft als op het begin van de cyclus. Aangezien de begin-en eindtoestand van de cyclus dezelfde zijn, geldt dat de interne energie van begin-en eindtoestand dezelfde waarde heeft, $dU = 0$. De Eerste Hoofdwet leert ons dan dat de som van de waarden W_A, Q_H, W_C, Q_L gelijk is aan nul, maar de Otto cyclus is zo geconstrueerd dat er meer arbeid W_C wordt geleverd aan de omgeving dan moet worden toegevoegd aan het systeem in de vorm van W_A ; het verschil wordt geleverd door de opgenomen warmte Q_H . Al met al zet de Otto cyclus dus warmte Q_H om in arbeid W_C .

We kunnen ons nu de volgende vraag stellen: hoe efficiënt is deze omzetting van warmte in arbeid? We hebben immers gezien dat er ook wat warmte Q_L weer wordt afgegeven aan de omgeving. Om deze vraag te beantwoorden definiëren we nu de *efficiëntie* η van een thermodynamische motor als het quotient van de netto arbeid W geleverd door het systeem en de

opgenomen warmte Q , oftewel, in het algemeen,

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q|}. \quad (1.42)$$

(We hebben hier absoluutstrepen om de arbeid en de warmte geschreven, om zo aan te duiden dat de *waarde* van de geleverde arbeid en opgenomen warmte wordt bedoeld. De ambiguïteit tussen opname-of afgifte van warmte of arbeid lossen we in wat volgt op door de absolute waarden handmatig van het juiste teken te voorzien). In het geval van de Otto cyclus wordt dit

$$\eta_{\text{Otto}} = \frac{|W_C| - |W_A|}{|Q_H|}. \quad (1.43)$$

Via de Eerste Hoofdwet en het feit dat $dU = 0$ kunnen we de teller schrijven als

$$|W_C| - |W_A| = |Q_H| - |Q_L|, \quad (1.44)$$

zodat de Otto cyclus als efficiëntie heeft

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{|Q_H|}{|Q_L|}. \quad (1.45)$$

Deze vergelijking zegt dat de omzetting van warmte naar arbeid alleen volledig is als er geen warmte wegstroomt naar de omgeving, $|Q_L| = 0$. We zullen nu deze uitdrukking omschrijven naar meetbare grootheden, te weten naar temperatuurwaarden. Aangezien de Otto cyclus uitgaat van een ideaal gas, kunnen we de resultaten uit de vorige sectie gebruiken. We zullen dit doen voor elk van de deelprocessen A, B, C, D van de cyclus. Deelprocessen B en D vinden plaats bij constante volumes, zodat de warmtestromen berekend kunnen worden met behulp van de warmtecapaciteit C_V . We vinden dan voor deelproces B

$$|Q_H| = \int_2^3 |dQ| = C_V \int_{T_2}^{T_3} dT = C_V(T_3 - T_2), \quad (1.46)$$

en voor deelproces D

$$|Q_L| = \int_4^1 |dQ| = C_V \int_{T_4}^{T_1} dT = C_V(T_4 - T_1). \quad (1.47)$$

zodat de efficiëntie gegeven wordt in temperaturen als volgt:

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}. \quad (1.48)$$

Merk op dat de warmtecapaciteit van het ideale gas is weggedeeld, en dus dat deze efficiëntie geldt voor *elk* ideaal gas, zonder afhankelijk te zijn van de details van het gas. We kunnen de uitdrukking vereenvoudigen door ook deelprocessen A en C te beschouwen. Aangezien deze processen adiabatisch zijn, geldt vergelijking (1.41) en vinden we voor deelproces A

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (1.49)$$

en voor deelproces C:

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}. \quad (1.50)$$

Door deze uitdrukkingen op elkaar te delen vinden we

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}, \quad (1.51)$$

waar ook nu weer de specifieke eigenschappen van het ideale gas, samengevat in de polytropische exponent γ , blijkt weg te delen, zodat de uitdrukking nog altijd onafhankelijk is van welk ideaal gas wordt gebruikt.

Hiermee kunnen we de efficiëntie η_{Otto} schrijven als functie van louter het relatieve temperatuurverschil dat het ideale gas doormaakt tijdens de adiabatische compressiefase A:

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.52)$$

Dit is een interessant resultaat: hij laat zien dat de efficiëntie van de Otto cyclus niet gelijk is aan 1, oftewel dat de omzetting van warmte in arbeid niet volledig is. De mate van volledigheid wordt geheel gedictieerd door het relatieve verschil van temperatuur op het begin en eind van de adiabatische compressiefase. Het ligt dan ook voor de hand om de compressiefase zo extreem mogelijk te maken zodat de eindtemperatuur vele malen hoger is dan de begintemperatuur. Hoewel dit mogelijk is voor *theoretische* ideale gassen, is de praktijk weerbarstiger: in werkelijkheid kunnen we een ideaal gas niet extreem samenpersen aangezien een gas, bij genoeg druk, een faseverandering ondergaat of zelfs verbranding. In de praktijk kan het quotient T_1/T_2 daarom niet willekeurig klein worden gemaakt, maar is de minimale waarde bepaald door de eigenschappen van het gebruikte gas. In een verbrandingsmotor van een auto, bijvoorbeeld, wordt de rol van het ideale gas gespeeld door een mix van benzine en zuurstof, waarvan de verbrandingseigenschappen niet toestaan dat de ratio T_1/T_2 lager wordt dan ongeveer 0.5. Wanneer bovendien wrijving van de zuiger en andere energie-absorberende processen worden meegenomen in de beschouwing, is de totale efficiëntie η_{Otto} typisch van de orde van grootte van 20 – 30%. Het is belangrijk ons te realiseren dat deze lage efficiëntie niet een technisch probleem is dat te maken heeft met de praktische details van de zuiger, maar een gevolg van de Eerste Hoofdwet en het feit dat de efficiëntie direct gerelateerd is aan het temperatuurverschil tijdens de adiabatische compressiefase.

De Otto cyclus is slechts één van vele thermodynamische motoren die gebruikt kan worden om warmte in arbeid om te zetten; andere voorbeelden zijn de *Diesel cyclus*, de *Rankine cyclus*, en de *Joule cyclus*. Elk van deze cycli kent een andere serie van deelprocessen, maar alle laten zien dat de efficiëntie van de omzetting van warmte naar arbeid niet zondermeer volledig is: in alle gevallen blijkt de efficiëntie kleiner te zijn dan 1, en in alle gevallen blijkt dat dit komt omdat er wat van de opgenomen warmte weer wordt afgegeven aan de omgeving. Deze observatie speelt een hoofdrol in de thermodynamica, en leidt ons naar de volgende hoofdwet.

1.8 Entropie en de Tweede Hoofdwet

In de vorige sectie hebben we het begrip van de thermodynamische motor geïntroduceerd, en laten zien dat de Nulde en Eerste Hoofdwet een hoofdrol spelen in het begrijpen van de omzetting van warmte naar arbeid. Het uitgewerkte voorbeeld van de Otto cyclus liet zien dat de omzetting van warmte naar arbeid niet zondermeer volledig plaatsvindt, en dat de efficiëntie afhangt van de temperaturen die het proces doormaakt. Dit is geen eigenschap van enkel de Otto cyclus: zoals we al gezien hebben in (1.45) is de efficiëntie van *elke* motor

afhankelijk van de opgenomen warmte en de afgegeven warmte, en hierdoor, indirect, van de temperaturen die het proces doormaakt. Immers, warmte is per definitie de energie die het systeem opneemt van of afgeeft aan de omgeving ten gevolge van de Nulde Hoofdwet, oftewel, ten gevolge van een temperatuursverschil van het systeem met zijn omgeving. Deze observatie suggereert sterk dat als er een maximale efficiëntie bestaat, die uitgedrukt kan worden in termen van temperatuur. Dat is inderdaad het geval, en leidt tot het concept van *entropie*: een toestandsgröotheid S die aangeeft hoeveel van de opgenomen warmte niet omgezet kan worden in arbeid. Op basis van de beschouwingen van zojuist, kunnen we al raden dat de entropie gerelateerd is aan de warmte door middel van de volgende formule

$$dS = TdQ. \quad (1.53)$$

Aangezien de Eerste Hoofdwet van de thermodynamica stelt dat, voor een cyclus, $dU = 0$, volgt zo

$$0 = dW + T dS, \quad (1.54)$$

waaruit direct volgt dat een grote waarde voor de entropie van een systeem overeenkomt met een lage omzetting van warmte in arbeid, waar een lage waarde voor de entropie overeenkomt met een grote omzetting van warmte in arbeid. We zullen later een voorbeeld van de entropieverandering uitrekenen wanneer een systeem een toestandsverandering ondergaat.

In het bovenstaande is aangenomen dat de efficiëntie van een motor nooit 100% kan zijn. Dat dat het geval is, is in essentie wat de Tweede Hoofdwet van de thermodynamica ons leert. Deze is het experimentele gegeven dat zegt *er geen thermodynamische motor bestaat die warmte opneemt van de omgeving en deze volledig omzet in arbeid*. Een sleutelwoord in deze wet is de het woord 'volledig': we hadden al gezien dat motoren warmte opnemen uit de omgeving en deze wel degelijk kunnen omzetten in arbeid, maar de boodschap van de Tweede Hoofdwet is dat er altijd een hoeveelheid warmte is die weer aan de omgeving wordt teruggegeven.

Schematisch kunnen we de Tweede Hoofdwet presenteren als in de linkerkant van Figuur 1.3. Hierin stellen we de omgeving waaruit een hoeveelheid energie wordt afgenomen in de

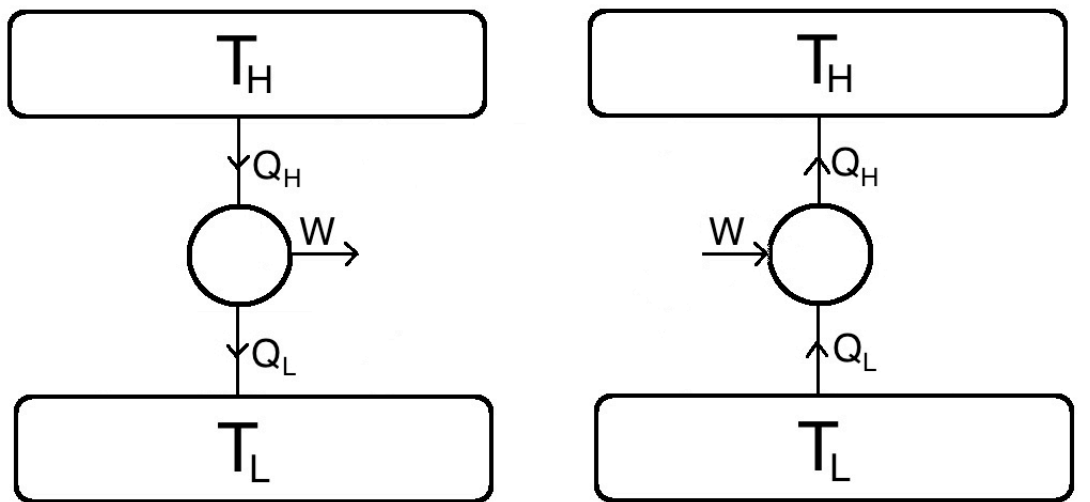


Figure 1.3: Links: de Tweede Hoofdwet in de formulering van Kelvin. Hierin is $Q_L > 0$. Rechts: De Tweede Hoofdwet in de formulering van Clausius. Hierin is $W > 0$.

vorm van warmte $|Q_H|$ voor als een *warmte reservoir* met temperatuur T_H , en de omgeving waaraan warmte $|Q_L|$ wordt teruggegeven als een *warmtereservoir* met temperatuur T_L . De thermodynamische motor wordt gepresenteerd door de cirkel, tezamen met de geleverde arbeid $|W|$. De Tweede Hoofdwet presenteert zich in deze voorstelling als de uitspraak dat voor een thermodynamische motor altijd geldt dat $|Q_L| > 0$.

De gegeven vorm van de Tweede Hoofdwet, de *formulering van Kelvin*, is slechts één van een aantal equivalente formuleringen. Er bestaat ook een *formulering van Clausius*, die wellicht directer aansluit bij onze menselijke ervaring. Deze zegt dat *de warmtestroom tussen systemen altijd zodanig is, dat warmte stroomt van het systeem met hoge temperatuur naar het systeem met lage temperatuur*. Wanneer we willen dat warmte stroomt van het reservoir met lage temperatuur naar dat met hoge temperatuur, zullen we noodgedwongen een thermodynamische motor (die in deze context een *thermodynamische koelkast* wordt genoemd) tussen de reservoirs moeten plaatsen, zoals in de rechterkant van Figuur (1.3). De Tweede Hoofdwet in Clausius' formulering presenteert zich in deze voorstelling als de uitspraak dat voor een thermodynamische koelkast altijd geldt dat $|W| > 0$.

We zullen zo dadelijk expliciet bewijzen dat de formuleringen van Kelvin en Clausius inderdaad geheel equivalent zijn aan elkaar. Eerst dienen een aantal opmerkingen te worden gemaakt. Ten eerste kan worden opgemerkt dat de Tweede Hoofdwet in de formulering van Kelvin geen gevolg is van de specifieke eigenschappen van de motor; het is een uitspraak die geldt voor alle motoren en fysische processen. Op dezelfde manier is de Tweede Hoofdwet in de formulering van Clausius geen gevolg van de specifieke eigenschappen van de koelkast. Ten tweede is het zo dat de formulering van Kelvin een toevoeging is op de Eerste Hoofdwet. Die zegt immers dat de som $|W| + |Q_L|$ gelijk is aan $|Q_H|$ en dat de verschillende soorten energie in elkaar overgezet kunnen worden; Kelvins Tweede Hoofdwet zegt vervolgens *in welke verhouding* dit maximaal kan gebeuren. Op eenzelfde manier is de formulering van Clausius een toevoeging op de Nulde Hoofdwet. Immers, die zegt dat als twee systemen van verschillende temperatuur met elkaar in contact worden gebracht, er een warmtestroom op gang komt net zolang tot de beide systemen dezelfde temperatuur hebben; Clausius' Tweede Hoofdwet zegt vervolgens *in welke richting* de warmtestroom geschiedt.

We zullen nu bewijzen dat de twee formuleringen van de Tweede Hoofdwet volkomen equivalent zijn aan elkaar, door te laten zien dat als de ene formulering niet waar is er volgt dat de ander dat ook niet is, en vice versa. We zullen eerst aannemen dat de formulering van Clausius niet waar is, en daaruit laten volgen dat dan ook de formulering van Kelvin niet waar is; daarna zullen aannemen dat de formulering van Kelvin niet waar is, en daaruit laten volgen dat dan ook de formulering van Clausius niet waar is.

Als we aannemen dat de formulering van Clausius niet waar is, hebben we een thermodynamische koelkast die, zonder dat er arbeid wordt hoeft te worden verricht, een hoeveelheid warmte Q opneemt van een kouder reservoir en dat afgeeft aan een warmer reservoir. Als we tussen dezelfde twee reservoirs een thermodynamische motor plaatsen die een warmte $|Q_H|$ opneemt van het warme reservoir, deze gedeeltelijk omzet in arbeid $|W|$, en een restant $|Q_L|$ afgeeft aan het koude reservoir, hebben we de situatie als is weergegeven in de linkerkant van Figuur 1.4. We kunnen vervolgens de thermodynamische koelkast en thermodynamische motor in gedachten samenvoegen tot een nieuwe motor, die niets meer of minder doet dan de som van zijn delen, zoals is weergegeven in de rechterkant van Figuur 1.4. Deze equivalente situatie beschrijft een thermodynamische motor die een warmte $|Q_H| - |Q_L|$ opneemt van het warme reservoir en dit omzet in arbeid $|W|$ zonder nog warmte af te geven aan het koude reservoir. Dit is een motor die in strijd is met Kelvins formulering van de Tweede Hoofdwet,

en we hebben zo gevonden dat de aanname dat de formulering van Clausius niet waar is, leidt tot het resultaat dat de formulering van Kelvin ook niet waar is. Op eenzelfde manier kunnen we het omgekeerde bewijzen. We nemen aan dat de formulering van Kelvin niet waar is, zodat we een thermodynamische motor hebben die een hoeveelheid warmte $|Q_H|$ opneemt van het warme reservoir en dit geheel omzet in arbeid $|W|$. Als we tussen dezelfde twee reservoirs een thermodynamische koelkast plaatsen die, door opname van een arbeid $|W|$, een hoeveelheid warmte $|Q_L|$ opneemt van het koude reservoir en een warmte $|Q'_H|$ afgeeft aan het warme reservoir, hebben we de situatie zoals weergegeven in de linkerkant van Figuur 1.5. We kunnen dan de thermodynamische koelkast en de thermodynamische motor in gedachten

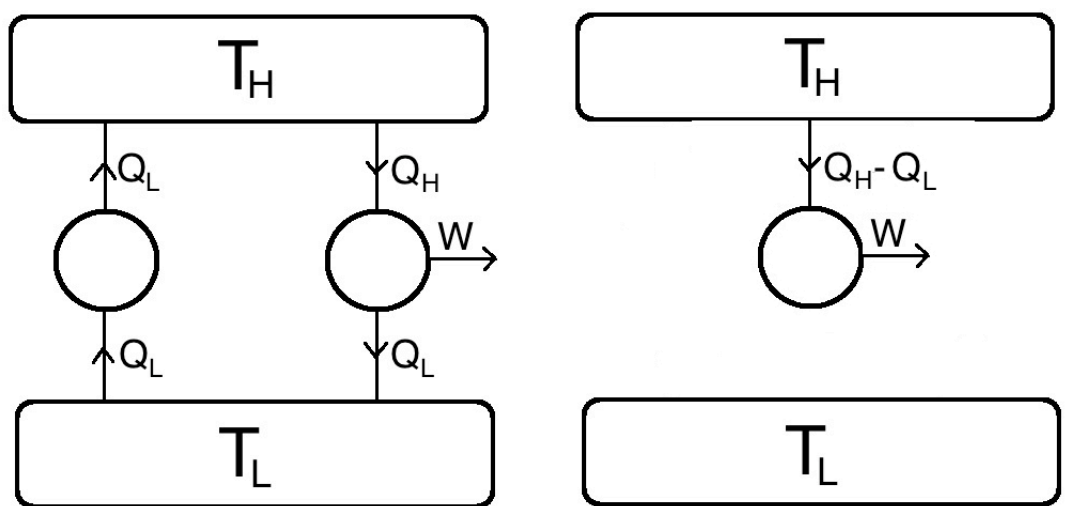


Figure 1.4: Links: Een thermodynamische koelkast die niet voldoet aan de Tweede Hoofdwet volgens de formulering van Clausius, tezamen met een thermodynamische motor. Rechts: Een thermodynamische motor die niet voldoet aan de Tweede Hoofdwet volgens de formulering van Kelvin.

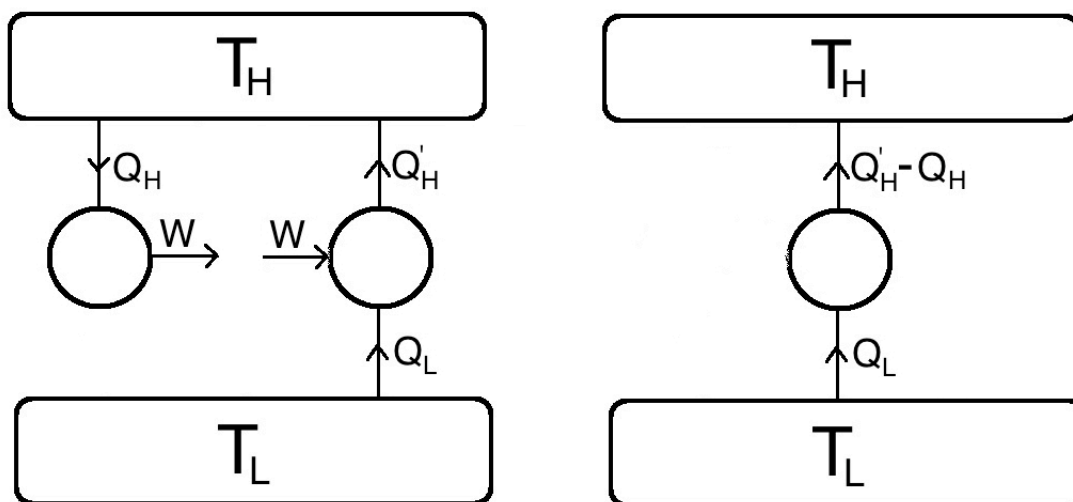


Figure 1.5: Links: Een thermodynamische motor die niet voldoet aan de Tweede Hoofdwet volgens de formulering van Kelvin, tezamen met een thermodynamische koelkast. Rechts: Een thermodynamische koelkast die niet voldoet aan de Tweede Hoofdwet volgens de formulering van Clausius.

samenvoegen tot een nieuwe koelkast, die niets meer of minder doet dan de som van zijn delen, zoals is weergegeven in de rechterkant van Figuur 1.5. Deze equivalente situatie beschrijft een thermodynamische koelkast die een warmte $|Q_L|$ opneemt van het koele reservoir en een warmte $|Q'_H| - |Q_H|$ (via de Eerste Hoofdwet is dit gelijk aan $|Q_L|$) afgeeft aan het warme reservoir zonder dat er arbeid hoeft te worden verricht. Dit is een koelkast die in strijd is met Clausius' formulering van de Tweede Hoofdwet, en we hebben zo gevonden dat de aanname dat de formulering van Kelvin niet waar is, leidt tot het resultaat dat de formulering van Clausius ook niet waar is.

De twee conclusies samengenomen impliceert dat de twee formuleringen van de Tweede Hoofdwet volkomen equivalent zijn aan elkaar.

1.9 Irreversibiliteit en toename van entropie

Tenslotte kan er de volgende, zeer belangrijke, opmerking worden gemaakt: de Tweede Hoofdwet leert ons *in welke tijdsrichting fysische processen plaatshebben*. Bijna alle natuurkundige processen worden beschreven door differentiaalvergelijkingen die omkeerbaar zijn in de tijd: als we de tijdvariabele t in de vergelijking vervangen door $-t$ (oftewel, als we de tijd achteruit laten lopen), krijgen we dezelfde differentiaalvergelijking terug als waar we mee begonnen. Een bekend voorbeeld van deze observatie is de Tweede Wet van Newton, (1.7), die, door het feit dat de differentiaal dt in het kwadraat voorkomt, niet verandert als we de tijd achteruit laten lopen. Maar dit impliceert dat de Tweede Wet van Newton niet alleen toestaat dat een mechanisch proces plaatsvindt in één tijdsrichting, maar ook in de andere! Toch zien we dat in de praktijk niet gebeuren. Immers, we zien nooit een stuiterbal vanuit zijn stilstaande positie van de grond terug in onze hand springen. De vraag waarom fysische processen, waarvan de dynamica gegeven wordt door tijdsomkeerbare differentiaalvergelijkingen, toch slechts in één tijdsrichting plaatsvinden, is een direct gevolg van de Tweede Hoofdwet. Als volgt: Kelvin's formulering zegt dat na afloop van een proces er altijd interne energie van het systeem is afgegeven aan de omgeving in de vorm van warmte. Als we zouden willen aannemen dat het proces precies omgekeerd plaatsvindt, dan moet deze warmte weer worden opgenomen door het systeem. Echter, Clausius' formulering zegt dat de terugstroming niet spontaan (dit wil zeggen: zonder dat wij handmatig arbeid hoeven te verrichten) zal gebeuren; enkel wanneer wij zelf extra arbeid verrichten op het systeem, zal het terug gaan naar zijn begintoestand. We concluderen dan ook dat de Tweede Hoofdwet een maat is voor de tijdsrichting waarin een systeem spontaan van toestand verandert. Een andere manier om deze conclusie te formuleren, is door de zeggen dat elk spontaan verlopend proces *irreversibel* is.

We zullen deze uiterst belangrijke conclusie demonstreren met behulp van het voorbeeld van het *schoepenrad van Joule*. Het betreft een systeem van een gas (al dan niet ideaal) dat onder constante druk wordt gehouden in een stolp met een vast volume. In het gas bevindt zich een schoepenrad, dat in beweging gezet kan worden door, via een geidealiseerde constructie, een massa te laten vallen in het zwaartekrachtsveld van de aarde. Via deze constructie kunnen we adiabatiscche arbeid gebruiken om de interne energie van het systeem te veranderen⁵. Verder heeft de stolp adiabatiscche wanden maar een niet-adiabatiscche vloer, zodat het gas in staat is van toestand te veranderen door, via de vloer van de stolp, warmte af te geven aan de

⁵Bovendien zouden we, in principe, heel precies kunnen meten hoeveel arbeid we verrichten, simpelweg door op te merken hoe veel de massa valt. Het was op deze manier dat J.P. Joule de equivalentie van arbeid en temperatuurstijging heeft gemeten.

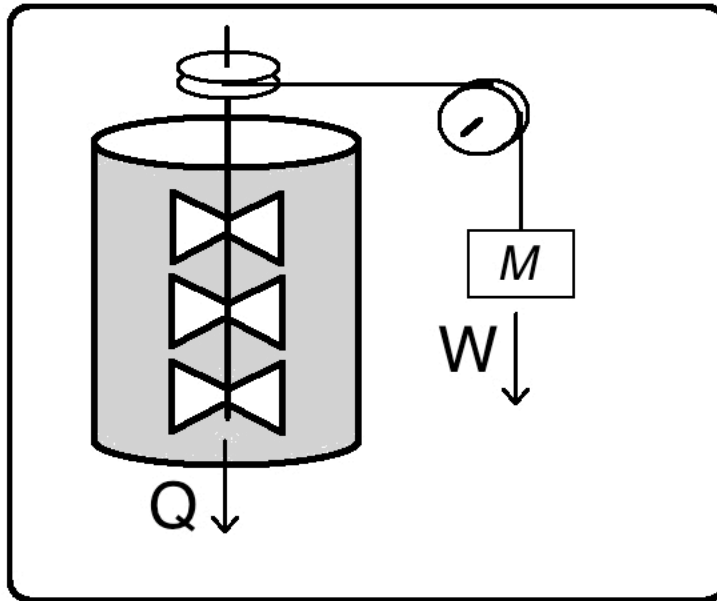


Figure 1.6: Het schoepenrad van Joule. Een schoepenrad is geplaatst in een gas dat op constante druk wordt gehouden in een constant volume. Het rad kan in beweging worden gezet door arbeid W te verrichten door middel van een massa M in een zwaartekrachtsveld. Het gas is in staat om de zo toegenomen interne energie af te geven aan de omgeving in de vorm van warmte Q .

omgeving. Het schoepenrad van Joule is schematisch weergegeven in Figuur 1.6. We doen nu de volgende begintoestand van het systeem: het gas heeft een druk P en een volume V en een temperatuur T , dat dezelfde is als die van het reservoir. De massa wordt op een hoogte gehouden. Vervolgens laten we de massa vallen, waardoor het schoepenrad gaat draaien en er daarom interne energie wordt toegevoegd aan het gas in de vorm van arbeid. Aangezien de druk en het volume van het gas niet kunnen veranderen, is de enige manier waarop het gas van toestand kan veranderen door middel van een toename van temperatuur. Echter, er ontstaat dan een temperatuursverschil met het reservoir, zodat de Nulde Hoofdwet dicteert dat er een warmtestroom op gang komt: het gas geeft interne energie af aan het reservoir, en precies zodanig, dat het gas op dezelfde temperatuur blijft als het reservoir. Na afloop van het proces (dit wil zeggen: wanneer de massa op zijn laagste punt is aangekomen), is de toestand van het gas daarom nog dezelfde als op het begin. Echter, de toestand van de *massa* en van het reservoir zijn wel degelijk veranderd: de massa ligt nu beneden in plaats van boven, en het reservoir heeft meer interne energie dan het had op het begin van het proces; de Eerste Hoofdwet dicteert dat de toename van de interne energie van het reservoir precies gelijk is aan de arbeid verricht door de vallende massa. We vragen ons nu af hoe we het experiment weer terug zouden kunnen krijgen in de begintoestand, oftewel, hoe we de toename van de interne energie van het reservoir zouden kunnen gebruiken om de massa weer op zijn beginhoogte te brengen. De Tweede Hoofdwet zegt echter dat dit onmogelijk is; immers, de energie is toegenomen in de vorm van warmte, en om de massa weer omhoog te tillen tegen de zwaartekracht in, zal deze warmte geheel moeten worden omgezet in arbeid; dit is in strijd met Kelvins formulering van de Tweede Hoofdwet. We kunnen dan ook concluderen dat het onmogelijk is om de massa spontaan weer omhoog te zien gaan; het proces is irreversibel. We zullen nu het voorbeeld van het Joule schoepenrad gebruiken om de Tweede Hoofdwet

van de Thermodynamica te herformuleren, op een manier die equivalent is aan de formulering van Kelvin en Clausius. Deze nieuwe formulering gebruikt de definitie van de entropie S . Hiertoe zullen we de entropieverandering berekenen van het systeem van het Joule schoepenrad en zijn omgeving. Welnu, de entropieverandering van het gas in de stolp is simpelweg nul; immers, de toestand van het gas verandert niet aangezien druk en volume constant zijn, en de toename van de temperatuur direct teniet wordt gedaan door warmteafgifte aan het reservoir ten gevolge van de Nulde Hoofdwet. De entropieverandering van de omgeving (inclusief de gevallen massa) is daarentegen ongelijk aan nul: immers, de omgeving kent een positieve warmteopname, zodat, volgens (1.53), de entropie is gestegen. We vinden dan ook dat voor dit proces geldt dat

$$\Delta S > 0. \tag{1.55}$$

We kunnen nu opmerken dat deze conclusie algemeen geldt, dit wil zeggen: voor elk irreversibel systeem. We hebben immers louter gebruikt dat er arbeid is omgezet in warmte zonder expliciet gebruik te maken van de specifieke details van het systeem. Deze observatie suggereert dat *voor elk irreversibel proces waarin arbeid wordt omgezet in warmte, geldt dat de entropie van het systeem plus omgeving stijgt*. Het omgekeerde proces, de omzetting van warmte naar arbeid, is nooit volledig volgens Kelvins formulering van de Tweede Hoofdwet; een irreversibel proces kan dan ook nooit een daling van de entropie teweeg brengen. Dit is een derde formulering van de Tweede Hoofdwet van de thermodynamica. Tezamen met de eerder gemaakte observatie dat entropie een maat is voor hoe weinig warmte kan worden omgezet in arbeid, volgt dat *na elk irreversibel proces er minder warmte kan worden omgezet in arbeid*. Dit, in het kort, is de kern van het energieprobleem: energie is er genoeg, maar na elke omzetting van energie in arbeid neemt de entropie toe, waardoor de volgende omzetting van warmte naar arbeid minder oplevert.

1.10 Opgaven

Opgave 1

In deze opgave beschouwen we verschillende manieren om de toestand van een gas te veranderen van (P_1, V_1, T_1) naar toestand (P_2, V_2, T_2) . We zullen hierbij aannemen dat het een ideaal gas betreft, zodat de relatie tussen druk P , volume V en temperatuur gegeven wordt door de ideale gaswet: $PV/T = \text{constant}$. Verder beschouwen we de situatie waarbij het gas na de verandering dezelfde temperatuur heeft als ervoor, oftewel we nemen aan dat $T_1 = T_2$. We staan echter wel toe dat het gas *tijdens* het proces van temperatuur verandert.

a). We zullen eerst kijken naar de situatie waarbij de temperatuur tijdens de toestandsverandering constant is (men spreekt dan van een *isothermisch* proces). Laat zien dat de arbeid W benodigd om de druk van het gas te verhogen van P_1 naar P_2 dan gegeven wordt door

$$W \propto T \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right).$$

Waarom hangt deze uitdrukking niet af van de waarden V_1 en V_2 van het volume voor en na de drukverhoging?

Het gas kan ook dezelfde toestandsverandering ondergaan door een ander proces: eerst wordt het volume constant gehouden (een *isochorisch proces*) op de beginwaarde V_1 terwijl de druk wordt veranderd van P_1 naar P_2 ; daarna wordt de druk constant gehouden (een *isobarisch proces*) op de waarde P_2 terwijl het volume wordt veranderd van V_1 naar V_2 .

- b). Bereken de temperatuurverandering van het eerste deel en die van het tweede deel. Laat zien dat de eindtemperatuur gelijk is aan de begintemperatuur.
c). Bereken de arbeid benodigd om de toestandsverandering op deze manier te bewerkstelligen.

Opgave 2

Als we een ideaal gas zodanig isoleren van de omgeving dat er geen toestandsverandering plaats zal hebben door de Nulde Hoofdwet, kan worden aangetoond dat de relatie tussen druk en volume wordt gegeven door

$$PV^\gamma = \text{constant},$$

waar de waarde van de parameter γ afhankelijk is van het type gas, en bij zeer goede benadering als constant kan worden gezien.

a). Bewijs dat de arbeid benodigd om de toestand van het gas te doen veranderen van P_1, V_1, T_1 naar P_2, V_2, T_2 , gegeven wordt door

$$W = -\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}.$$

b). Voor koolmonoxide is de waarde van γ ongeveer 1.4. Als de aanvankelijke druk gegeven werd door $P = 10^6$ Pa en de uiteindelijke druk door $P = 2 \cdot 10^5$ Pa, het aanvankelijk volume

door $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$ en het uiteindelijk volume door $V_2 = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, bereken de relatieve temperatuurstijging T_2/T_1 en de benodigde arbeid. De laatste grootte heeft in dit geval een negatieve waarde. Wat is hiervan de fysische interpretatie?

Opgave 3

In deze opgave beschouwen we mechanische systemen, oftewel we bestuderen de dynamica van een massa onder invloed van krachten. We gaan er hierbij van uit dat de dynamica plaatsvindt in twee dimensies.

a). Laat zien dat de arbeid, benodigd om de massa onder invloed van de kracht

$$\vec{F}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} yx \\ x^2 \end{pmatrix},$$

te verplaatsen van een beginpositie naar een eindpositie, afhankelijk is van de gekozen weg.

b). Laat zien dat de arbeid, benodigd om de massa onder invloed van de kracht

$$\vec{F}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix},$$

te verplaatsen van een beginpositie naar een eindpositie, onafhankelijk is van de gekozen weg.

Aangezien de arbeid uit opgave b onafhankelijk is van het gekozen pad, is het mogelijk om de arbeid te interpreteren als een toestandsgrootte. Deze noemt men dan de potentiële energie $V(\vec{x})$, en is gerelateerd aan de kracht via de definitie van de arbeid

$$V(\vec{x}) + C = - \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}.$$

waarin C een constante is die afhangt van de beginpositie \vec{x}_0 .

c). Bereken de uitdrukking voor de potentiële energie $V(\vec{x})$. Doe dit door een functie $\vec{x}_p(t)$ van de tijd te definiëren die beschrijft welk pad p de massa neemt om van positie \vec{x}_0 naar positie \vec{x} te gaan, en hiermee de integraal over het pad om te schrijven naar een integraal over de tijd. Maakt het uit hoe u dit pad kiest? Check uw uitdrukking voor de potentiële energie door $-\vec{\nabla}V(\vec{x})$ uit te rekenen, en te zien dat u weer precies de uitdrukking voor de kracht $\vec{F}(\vec{x})$ terugvindt.

Opgave 4

In deze opgave beschouwen we een mechanisch systeem waarin een massa beweegt onder invloed van een *radiale kracht*, wat wil zeggen dat de kracht een aantrekking of afstoting beschrijft ten gevolge van de aanwezigheid van een andere massa, en waarbij de kracht in de richting staat van de afstand \vec{r} tussen de twee massa's.

a). Noem een aantal voorbeelden van radiale krachten, en beargumenteer dat deze altijd van de volgende vorm zijn:

$$\vec{F}(\vec{x}) = f(r) \vec{r},$$

waarin $f(r)$ een functie is die alleen van de grootte r van de afstand \vec{r} afhangt.

In een tweedimensionale ruimte kan een vector $\vec{r} = (x, y)$ worden uitgedrukt in poolcoördinaten r en θ door middel van de formules

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta.$$

Als we willen nagaan of de arbeid, benodigd om een massa te verplaatsen wanneer er een radiale kracht werkt, onafhankelijk is van het gekozen pad, moeten we nagaan of aan de conditie $\vec{\nabla} \times \vec{F}$ is voldaan. In ons tweedimensionale geval betekent dit dat we moeten nagaan of er geldt

$$\frac{\partial}{\partial x} F_y = \frac{\partial}{\partial y} F_x.$$

Om dit te doen, zullen we eerst de krachten en de afgeleides moeten uitdrukken in poolcoördinaten.

b). Laat zien dat de kracht in poolcoördinaten kan worden uitgedrukt als

$$\vec{F}(r) = f(r) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix},$$

en dat de afgeleides in poolcoördinaten als

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

c). Gebruik makend van de antwoorden uit opgave b, laat zien dat de arbeid voor radiale krachten onafhankelijk is van het gekozen pad.

Uit de conclusie van opgave c volgt dat de arbeid kan worden opgevat als een toestands-grootte, die de potentiële energie $V(\vec{r})$ wordt genoemd. Als we de kinetische energie K definiëren als

$$K(t) = \frac{1}{2} m v^2(t),$$

kan de totale mechanische energie E worden opgeschreven als de som van potentiële en kinetische energie

$$E = K + V.$$

d). Bewijs dat de mechanische energie constant is in de tijd. U hoeft hiervoor niet eerst de expliciete vorm van de potentiële energie te berekenen; het volstaat om aan te nemen dat de potentiële energie een functie is van de positie van de massa.

e). Stel dat de kracht naast een radiale aantrekking of afstoting ook wrijving beschrijft, en dat deze een functie is van de snelheid v . Laat zien dat de radiale kracht dan nog altijd een arbeid oplevert die onafhankelijk is van de afgelegde weg, maar dat de mechanische energie niet meer constant is in de tijd. Wat zegt de Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica over dit systeem?

Opgave 5

In deze opgave beschouwen we een thermodynamische motor die werkt volgens de *Diesel cyclus*. In de Diesel cyclus maakt een ideaal gas in een zuiger de volgende vier stappen door:

A: Adiabatische compressie: het gas wordt door adiabatische arbeid W_A samengeperst; het volume neemt af van V_1 naar V_2 , de druk neemt toe van P_1 naar P_2 ;

B: Isobarische expansie: de druk van het gas wordt constant gehouden; de Nulde Hoofdwet laat het gas warmte Q_H opnemen uit de omgeving zodanig dat het volume verhoogt van V_2 naar V_3 ;

C: Adiabatische expansie: de hoge druk van het gas stuwt de zuiger omhoog door middel van de adiabatische arbeid W_C . Het volume neemt daardoor toe van V_3 naar V_4 , en de druk neemt af van P_3 naar P_4 ;

D: Isochorische drukverlaging: de zuiger wordt extern op zijn plek gehouden zodat het volume van het gas constant blijft; de Nulde Hoofdwet laat warmte Q_L uit het gas wegstromen naar de omgeving zodanig dat de druk verlaagt van P_4 naar P_1 .

Deze stappen zijn weergegeven in het PV diagram van Figuur 1.7. Zoals is te zien on-

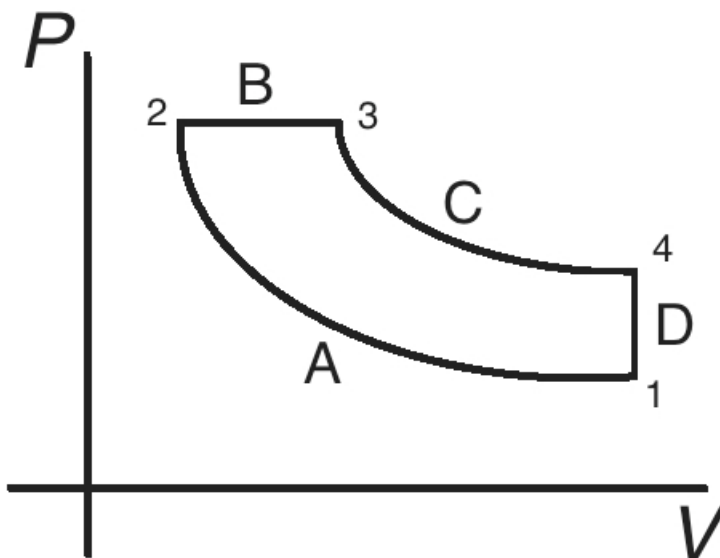


Figure 1.7: Het PV diagram van de Diesel cyclus. Het is een serie van vier deelprocessen A, B, C, D die een ideaal gas een serie van toestanden $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ laat doorgaan.

dergaat het gas een serie toestandsveranderingen en dan zodanig, dat het na afloop dezelfde toestand (P_1, V_1) heeft als op het begin.

Gebruik de Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica en de formules voor een ideaal gas

om aan te tonen dat de efficiëntie van de Diesel cyclus wordt gegeven door

$$\eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}, \quad (1.56)$$

waarin γ de polytropische exponent is van het ideale gas. Hint: volg de stappen die leiden tot de efficiëntie van de Otto cyclus, maar let daarbij op dat het proces bij stap B isobarisch is in plaats van isochorisch.

b). Laat zien dat de efficiëntie herschreven kan worden als

$$\eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{r_e^{-\gamma} - r_c^{-\gamma}}{r_e^{-1} - r_c^{-1}} \right) \quad (1.57)$$

waarin $r_e \equiv V_1/V_3$ de *expansieratio* heet, en $r_c \equiv V_1/V_2$ de *compressieratio*.

Opgave 6

Is het mogelijk om een boot te bouwen die warmte afneemt van zeewater, en deze gebruikt om zichzelf voort te stuwen? Breekt de motor van deze boot de Eerste Hoofdwet? Breekt de motor de Tweede Hoofdwet?

Opgave 7

In deze opgave beschouwen we een cilinder waarvan het volume is verdeeld in twee gelijke helften, die van elkaar zijn gescheiden door een wand. In een van de twee helften bevindt zich een ideaal gas; de andere helft van de cilinder is leeg. We halen nu de wand weg, en merken op dat het gas zich evenlijk verspreidt over de twee helften.

a) Gebruik de Tweede Hoofdwet om te bewijzen dat deze toestandsverandering van het gas irreversibel is.

b). Aangezien het proces irreversibel is, dient er te gelden dat de entropie van het systeem en die van de omgeving is toegenomen tijdens het proces. Gebruik de definitie van entropie en de Eerste Hoofdwet om te schrijven

$$\begin{aligned} dU &= -P dV + T dS \\ &= 0. \end{aligned}$$

Gebruik vervolgens de toestandsvergelijking van het ideale gas om te laten zien dat de entropiestijging gegeven wordt door

$$\Delta S = nR \ln(2).$$

Dit is een positief getal, zodat we expliciet hebben aangetoond dat dit irreversibele proces de entropie heeft doen toenemen.