

Fysica - Warmteleer

Denis Defreyne
5WW8

September 2003 - Januari 2004

Inhoudsopgave

1	Inleiding tot de warmteleer	1
1.1	Temperatuur	1
1.2	Warmte	2
1.2.1	Inleiding tot de merkbare warmte	2
1.2.2	Inleiding tot de latente warmte	2
2	Uitzetting	3
2.1	Uitzetting van vaste stoffen	3
2.1.1	Lineaire uitzetting	3
2.1.2	Oppervlakteuitzetting	4
2.1.3	Kubieke uitzetting	5
2.1.4	Verandering van dichtheid	6
2.1.5	Holle lichamen	7
2.2	Uitzetting van vloeistoffen	7
2.3	Uitzetting van gassen	8
2.3.1	Constante druk	8
2.3.2	Constante temperatuur	10
2.3.3	Constant volume	11
2.3.4	Opmerkingen	12
2.3.5	Gaswetten uitgedrukt in absolute temperatuur	14
2.3.6	Algemene gaswet	15
2.3.7	Massaformule van een gas	17
3	Kinetische gastheorie	19
3.1	Model van een ideaal gas	19
3.1.1	Enkele molecule bewegende over de diameter	19
3.1.2	Enkele molecule niet bewegende over de diameter	20
3.1.3	Meerdere moleculen	21
4	Merkbare warmte	23
4.1	Merkbare warmte bij vaste stoffen en vloeistoffen	23
4.1.1	Verband tussen warmte en kinetische energie	23
4.1.2	Verband tussen warmte en temperatuur	23
4.1.3	Verband tussen warmte en massa	24
4.1.4	Behoud van warmte bij mengproeven	25
4.1.5	Waterwaarde	26

4.1.6	Bepalen van de waterwaarde van een calorimeter	26
4.1.7	Bepalen van de relatieve soortelijke warmtecapaciteit van een stof	27
4.1.8	Temperatuurstijging bij arbeidslevering	28
4.1.9	Bepalen van de soortelijke warmtecapaciteit van een stof	28
4.1.10	Molaire warmtecapaciteit van een stof	29
4.2	Merkbare warmte bij gassen	30
4.2.1	Verwarming bij constant volume	30
4.2.2	Verwarming bij constante druk	30
4.2.3	Formule van Mayer	31
4.2.4	Verband tussen R en C_v	32
5	Latente warmte	33
5.1	Smelten en stollen	33
5.1.1	Onderkoeling	33
5.1.2	Cohesie-energie	33
5.1.3	Soortelijke smeltings- en stollingswarmte	35
5.1.4	Bepaling van de soortelijke smeltingswarmte van ijs	35
5.1.5	Verandering van volume en dichtheid	36
5.1.6	Invloed van druk op het smeltpunt	36
5.2	Verdampen, koken en condenseren	38
5.2.1	Verdamping in de dampkring	38
5.2.2	Verdamping in een afgesloten ruimte	38
5.2.3	Wet van Dalton	40
5.2.4	Koken	41
5.2.5	Condenseren van dampen	43
5.2.6	Soortelijke verdampingswarmte	44
5.2.7	Uitwendige arbeid bij verdampen	45
5.2.8	Onderscheid tussen gassen en dampen	45
5.2.9	Temperatuurdaling door arbeidslevering bij gassen	50
5.3	Sublimeren	51
5.3.1	Sublimatie in de dampkring	51
5.3.2	Sublimatie in een afgesloten ruimte	51
5.3.3	Tripelpunt	51
6	Hoofdwetten van de thermodynamica	53
6.1	Eerste thermodynamische hoofdwet	53
6.2	Tweede thermodynamische hoofdwet	53
6.3	Rendement van een machine	53

1 Inleiding tot de warmteleer

1.1 Temperatuur

Temperatuur kan gemeten worden met een thermometer. Er bestaan vier verschillende temperatuurschalen.

- Celsiusschaal
- Fahrenheitschaal
- Reaumurschaal¹
- Kelvinschaal

De *Celsiusschaal* heeft als ijkpunten de temperatuur van smeltend ijs (0) en de damp van kokend van water (100). De ruimte hiertussen wordt in 100 gelijke delen ingedeeld.

De *Fahrenheitschaal* heeft eveneens als ijkpunten de temperatuur van smeltend ijs (32) en de damp van kokend water (212). De ruimte hiertussen wordt in 180 gelijke delen ingedeeld.

Net zoals de voorgaande temperatuurschalen heeft de *Reaumurschaal* als ijkpunten de temperatuur van smeltend ijs (0) en de damp van kokend van water (80). De ruimte hiertussen wordt in 80 gelijke delen ingedeeld.

De *Kelvinschaal*, of *absolute temperatuurschaal*, is een strict wetenschappelijke temperatuurschaal. Het nulpunt op deze schaal ligt op -273°C , en 1 onderverdeling op de Celsiusschaal komt overeen met 1 onderverdeling op de Kelvinschaal. Men telt 273 op bij een temperatuur die in Celsius gegeven is, om de temperatuur in Kelvin te bekomen.

Men kan nu enkele formules opstellen om temperaturen van de ene schaal in de andere om te zetten.

$$\begin{aligned}t(^{\circ}\text{F}) &= 1,8 \cdot t(^{\circ}\text{C}) + 32 \\t(^{\circ}\text{C}) &= \frac{t(^{\circ}\text{F}) - 32}{1,8} \\T(\text{K}) &= t(^{\circ}\text{C}) + 273\end{aligned}$$

Men kan uit de formules voor Celsius en Kelvin afleiden, dat een temperatuursverschil, uitgedrukt in Kelvin, gelijk is aan dat temperatuursverschil, uitgedrukt in Celsius. Het is in dit geval nutteloos om een omzetting van Celsius naar Kelvin door te voeren.

¹De Reaumurschaal wordt niet meer gebruikt.

1.2 Warmte

1.2.1 Inleiding tot de merkbare warmte

Men neemt een maatglas, gevuld met water van 20°C , geplaatst op een driepikkel met metaalgaas en bunsenbrander. Bij het verwarmen van het water kan men met de thermometer een duidelijke temperatuursverandering (stijging, in dit geval) waarnemen.

De moleculen in deze vloeistof hebben een zekere snelheid v . Deze bewegingen worden *Brownse bewegingen* of *thermische bewegingen* genoemd. Een temperatuurstijging brengt een stijging van de snelheid met zich mee. Deze warmte wordt *merkbare warmte* genoemd. Men kan hieruit afleiden dat uit die temperatuurstijging ook een stijging van de kinetische energie volgt.

De moleculen kunnen nu ook tegen de cohesiekrachten in verder van elkaar bewegen. De *energie van plaats (potentiële energie)* neemt hierdoor toe.

1.2.2 Inleiding tot de latente warmte

Men neemt opnieuw een maatglas, ditmaal gevuld met water van 0°C en ijsblokjes, geplaatst op een driepikkel met metaalgaas en bunsenbrander. Bij het verwarmen kan men geen temperatuurstijging waarnemen; de temperatuur blijft constant op 0°C . Het ijs in het water smelt.

De warmte dient hier niet voor het opwarmen van het water, maar voor het smelten van het ijs. De warmte zorgt voor de afbraak van het kristalrooster van het ijs. Deze warmte wordt *latente warmte* genoemd.

2 Uitzetting

2.1 Uitzetting van vaste stoffen

2.1.1 Lineaire uitzetting

Men neemt een lang dun metalen staafje. Men verwarmt dit staafje zodat men een temperatuurstijging Δt bekommt. Men merkt een uitzetting Δl . Herneemt men de proef met hetzelfde staafje, maar met een temperatuurstijging die dubbel zo groot is, kan men een uitzetting $2 \cdot \Delta l$ bemerken. Hieruit volgt dat het lengteverschil van de uitzetting recht evenredig is met de temperatuurstijging.

$$\Delta l \sim \Delta t \quad (\star)$$

Neemt men nu een lang dun metalen staafje met lengte l_0 . Als men dit staafje verhit tot op een bepaalde temperatuur neemt men een uitzetting $2 \cdot \Delta l$ waar. Herneemt men de proef met een staafje met een dubbel zo grote lengte, en dezelfde temperatuurstijging, dan kan men een uitzetting $2 \cdot \Delta l$ waarnemen. Hieruit volgt dat het lengteverschil van de uitzetting recht evenredig is met de beginlengte.

$$\Delta l \sim l_0 \quad (\star\star)$$

Als men nu de evenredigheden (\star) en $(\star\star)$ samenvoegt, komt men tot het besluit dat het lengteverschil van de uitzetting recht evenredig is met het product van de beginlengte en het temperatuursverschil.

$$\Delta l \sim l_0 \cdot \Delta t$$

Hieruit volgt dat het quotient van het lengteverschil van de uitzetting met het product van de beginlengte met het temperatuursverschil, constant is.

$$\frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} = C^{\text{te}}$$

Deze constante is afhankelijk van het materiaal van waaruit het staafje gemaakt is. We spreken hier van de *lineaire uitzettingscoëfficiënt*, voorgesteld door het symbool λ (*lambda*).

$$\boxed{\lambda = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t}} \quad \text{of} \quad \boxed{\Delta l = \lambda \cdot l_0 \cdot \Delta t}$$

De eenheid van λ wordt uitgedrukt in $\frac{\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} = ^\circ\text{C}^{-1} = \text{K}^{-1}$. Men zegt “per graden Celsius” of “per Kelvin”.

De waarde van λ ligt vrijwel steeds rond de $10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$. We werken nu een voorbeeld uit van een uitzetting. Men neemt als beginlengte l_0 1m en als temperatuursverschil Δt 100°C .

$$\begin{aligned}\Delta l &= \lambda \cdot l_0 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow \Delta l &= 10^{-5} \cdot 1\text{m} \cdot 100^\circ\text{C} \\ &= 10^3\text{m} \\ &= 1\text{mm}\end{aligned}$$

De uitzetting is amper 0,1% van de oorspronkelijke lengte. De uitzetting is verwaarloosbaar klein in dit geval. Wij mogen dus de beginlengte dus gerust vervangen door de beginlengte l_1 bij een willekeurige temperatuur die niet te veel van 0°C verschilt. De formule wordt dan:

$$\Delta l = \lambda \cdot l_1 \cdot \Delta t$$

Men kan deze formule nog verder omvormen:

$$\begin{aligned}\Delta l &= \lambda \cdot l_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow l_2 - l_1 &= \lambda \cdot l_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow l_2 &= l_1 + \lambda \cdot l_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow l_2 &= l_1 \cdot (1 + \lambda \cdot \Delta t)\end{aligned}$$

2.1.2 Oppervlakteuitzetting

Men neemt een vierkante metalen plaat met lengte l_1 en temperatuur t_1 . De oppervlakte hiervan is dus l^2 . Men verwarmt deze plaat tot op een bepaalde temperatuur t_2 . Men merkt dat de lengte (breedte) van de plaat iets groter geworden is, namelijk l_2 . Deze uitzetting kan berekend worden door de formule voor lineaire uitzetting toe te passen.

$$l_2 = l_1 \cdot (1 + \lambda \cdot \Delta t)$$

Men kan nu de oppervlakte A_2 inschakelen. Deze is gelijk aan het kwadraat van de eindlengte l_2 .

$$\begin{aligned}A_2 &= l_2^2 \\ \Leftrightarrow A_2 &= l_1^2 \cdot (1 + \lambda \cdot \Delta t)^2 \\ \Leftrightarrow A_2 &= A_1 \cdot (1 + 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t + \lambda^2 \cdot \Delta t^2)\end{aligned}$$

De laatste term in de tweede factor is hier verwaarloosbaar klein. Men mag dus deze term gerust weglaten.

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow A_2 &= A_1 \cdot (1 + 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t) \\ \Leftrightarrow A_2 &= A_1 + A_1 \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow A_2 - A_1 &= A_1 \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow \Delta A &= A_1 \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t\end{aligned}$$

Strikt genomen wordt dit:

$$\boxed{\Delta A = A_0 \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \Delta t}$$

2.1.3 Kubieke uitzetting

Men neemt een metalen kubus met ribbe l_1 en temperatuur t_1 . Het volume hiervan is dus l^3 . Men verwarmt deze kubus tot op een bepaalde temperatuur t_2 . Men merkt dat de lengte van de ribbe van de kubus iets groter is geworden, namelijk l_2 . Deze uitzetting kan berekend worden door de formule voor lineaire uitzetting toe te passen.

$$l_2 = l_1 \cdot (1 + \lambda \cdot \Delta t)$$

Men kan nu het volume V_2 inschakelen. Deze is gelijk aan de derde macht van de eindlengte l_2 .

$$\begin{aligned}V_2 &= l_2^3 \\ \Leftrightarrow V_2 &= l_1^3 \cdot (1 + \lambda \cdot \Delta t)^3 \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_1 \cdot (1 + 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t + 3 \cdot \lambda^2 \cdot \Delta t^2 + \lambda^3 \cdot \Delta t^3)\end{aligned}$$

De laatste twee termen in de tweede factor zijn hier verwaarloosbaar klein. Men mag dus deze termen gerust weglaten.

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow V_2 &= V_1 \cdot (1 + 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t) \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_1 + V_1 \cdot 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow V_2 - V_1 &= V_1 \cdot 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow \Delta V &= V_1 \cdot 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t\end{aligned}$$

Strikt genomen wordt dit:

$$\boxed{\Delta V = V_0 \cdot 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t}$$

Men kan nu ook anders redeneren. De volumeverandering en de temperatuursverandering zijn recht evenredig met het beginvolume. Hun product is dan ook recht evenredig met het beginvolume. Men bekomt dus:

$$\Delta V \sim V_0 \cdot \Delta t \quad \text{of} \quad \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t} = C^{\text{te}}$$

Deze constante is afhankelijk van het materiaal van waaruit de kubus gemaakt is. We spreken hier van de *kubieke uitzettingscoëfficiënt*, voorgesteld door het symbool α (*alfa*).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t}$$

De eenheid van α wordt uitgedrukt in $\frac{\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} = ^\circ\text{C}^{-1} = \text{K}^{-1}$. Men zegt “*per graden Celsius*” of “*per Kelvin*”.

Men komt dus tot de formule:

$$\Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta t$$

Als men nu de uitdrukkingen $\Delta V = V_0 \cdot 3 \cdot \lambda \cdot \Delta t$ en $\Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta t$ samenvoegt, komt men tot het besluit dat de kubieke uitzettingscoëfficiënt het drievoud is van de lineaire uitzettingscoëfficiënt.

$$\alpha = 3 \cdot \lambda$$

Dit is enkel geldig voor *isotrope stoffen* (stoffen die in elke richting evenveel uitzetten).

2.1.4 Verandering van dichtheid

Een volumeverandering zorgt voor een verandering van de dichtheid. De dichtheid is immers het quotiënt van massa van een stof en het volume.

Men neemt een lichaam met beginvolume V_1 , massa m en begintemperatuur t_1 . De begindichtheid ρ_1 is hieruit berekenbaar.

$$\rho_1 = \frac{m}{V_1}$$

Bij een temperatuur t_2 is het volume vergroot tot $V_2 = V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta t)$. De nieuwe dichtheid ρ_2 is dan bijgevolg:

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{m}{V_2} \\ &= \frac{m}{V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta t)} \\ &= \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot \Delta t} \end{aligned}$$

Men bekomt dus:

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot \Delta t}$$

Of, met de benaderingsformule:

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot \Delta t} \cdot \frac{1 - \alpha \cdot \Delta t}{1 - \alpha \cdot \Delta t} \\ &= \frac{\rho_1 \cdot (1 - \alpha \cdot \Delta t)}{1 + \alpha^2 \cdot \Delta t^2} \end{aligned}$$

De laatste term in de noemer is verwaarloosbaar klein. Men mag dus deze termen gerust weglaten.

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \rho_1 \cdot (1 - \alpha \cdot \Delta t) \\ &= \rho_1 - \rho_1 \cdot \alpha \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow \rho_2 - \rho_1 &= -\rho_1 \cdot \alpha \cdot \Delta t \end{aligned}$$

Men bekomt dus:

$$\Delta \rho = -\rho_1 \cdot \alpha \cdot \Delta t$$

2.1.5 Holle lichamen

Men neemt een vierkante metalen plaat van 0°C, waarin een ronde uitsparing zit. Bij 0°C past een ander rond metalen plaatje precies in deze uitsparing. Verwarmt men beide delen tot op 100°C, dan blijkt dat de ronde plaat *precies* in de uitsparing past.

Men kan dus besluiten dat holle lichamen uitzetten alsof ze massief waren.

2.2 Uitzetting van vloeistoffen

Vloeistoffen zetten uit zoals vaste stoffen. Men kan dus de formules van vaste stoffen gebruiken om de uitzetting voor vloeistoffen te berekenen.

Vloeistoffen komen altijd in contact met vaste stoffen (bekerglas, kolf, ...). Men moet dus rekening houden met de uitzetting van het vat.

(tekeningetje schijnbare uitzetting)

De werkelijke uitzetting van de vloeistof wordt verkregen door de uitzetting van het vat te vermeerderen met de schijnbare uitzetting van het vat.

De volumeverandering bij de uitzetting van vloeistoffen is recht evenredig met het beginvolume en de temperatuurstijging. Men bekomt dus:

$$\Delta V \sim V_0 \cdot \Delta t \quad \text{of} \quad \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t} = C^{\text{te}}$$

Deze constante is afhankelijk van het type vloeistof. We spreken hier van de *uitzettingcoëfficiënt van een vloeistof*, voorgesteld door het symbool α (*alfa*).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t}$$

De eenheid van α wordt uitgedrukt in $\frac{\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} = ^\circ\text{C}^{-1} = \text{K}^{-1}$. Men zegt “per graden Celsius” of “per Kelvin”.

Men komt dus tot de formule:

$$\Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta t$$

Vloeistoffen zetten iets meer uit dan vaste stoffen, maar men kan het beginvolume V_0 hier toch nog vervangen door het volume V_1 bij een willekeurige temperatuur die niet te veel van 0°C verschilt.

$$\begin{aligned} \Delta V &= \alpha \cdot V_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow V_2 - V_1 &= \alpha \cdot V_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_1 + \alpha \cdot V_1 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta t) \end{aligned}$$

De formule waarmee men de verandering van dichtheid van vaste stoffen kon berekenen, blijft ook geldig voor vloeistoffen.

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot \Delta t}$$

De uitzettingscoëfficiënt van een vloeistof kan ofwel de schijnbare uitzettingscoëfficiënt of de absolute uitzettingscoëfficiënt. De schijnbare uitzettingscoëfficiënt wordt vrijwel niet meer gebruikt.

2.3 Uitzetting van gassen

Het onderzoek naar de uitzetting van gassen wordt bemoeilijkt door het feit dat de verwarming van gassen op twee verschillende manieren kan gebeuren. Men kan immers verwarmen bij constante druk (variabel volume) of bij constant volume (variabele druk).

De uitzetting van de gassen wordt door drie *toestandfactoren* bepaald: de *druk*, het *volume*, en de *temperatuur*.

2.3.1 Constante druk

Indien men de druk constant houdt, zijn het volume en de temperatuur vrij.

Experimenteel komt men tot de conclusie dat de volumeverandering recht evenredig is met het beginvolume en de temperatuursverandering. Hieruit volgt:

$$\Delta V \sim V_0 \cdot \Delta t \quad \text{of} \quad \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t} = C^{\text{te}}$$

Deze constante wordt de *uitzettingscoëfficiënt van het gas bij constante druk* genoemd, voorgesteld door het symbool α (*alfa*).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t}$$

De waarde van deze constante is echter niet afhankelijk van het type gas. De uitzettingscoëfficiënt van het gas bij constante druk is *universeel* voor elk gas.

$$\alpha = \frac{1}{273} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Men komt dus tot de formule:

$$\Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta t$$

De uitzetting van gassen is dermate groot dat V_0 *niet* meer kan vervangen worden door V_1 .

$$\begin{aligned} \Delta V &= \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta t \\ \Leftrightarrow V_2 - V_1 &= \alpha \cdot V_0 \cdot (t_2 - t_1) \end{aligned}$$

Deze uitdrukking past men nu toe bij $t_1 = 0^\circ\text{C}$ ($V_1 = V_0$):

$$\begin{aligned} \Rightarrow V_2 - V_0 &= \alpha \cdot V_0 \cdot (t_2 - t_0) \\ &= \alpha \cdot V_0 \cdot t_2 \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_0 + \alpha \cdot V_0 \cdot t_2 \\ \Leftrightarrow V_2 &= V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2) \quad (\star) \end{aligned}$$

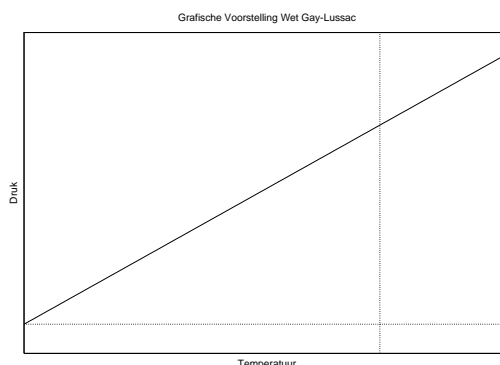
Deze uitdrukking past men nu nogmaals toe bij $t_2 = 0^\circ\text{C}$ ($V_2 = V_0$):

$$\begin{aligned} \Rightarrow V_0 - V_1 &= \alpha \cdot V_0 \cdot (t_0 - t_1) \\ &= \alpha \cdot V_0 \cdot (-t_1) \\ &= -\alpha \cdot V_0 \cdot t_1 \\ \Leftrightarrow -V_1 &= -V_0 - \alpha \cdot V_0 \cdot t_1 \\ \Leftrightarrow V_1 &= V_0 + \alpha \cdot V_0 \cdot t_1 \\ \Leftrightarrow V_1 &= V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1) \quad (\star\star) \end{aligned}$$

Als men de vergelijkingen (\star) en $(\star\star)$ nu lid aan lid deelt, bekomt men de volgende vergelijking:

$$\frac{(\star)}{(\star\star)} \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1)}{V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2)}$$

Of, vereenvoudigd:



Figuur 2.1: Grafische voorstelling van de wet van Gay-Lussac

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2}}$$

Deze wet wordt de *wet van Gay-Lussac* genoemd.

Voor de grafische interpretatie van deze wet moet men alle punten vinden waarvoor de vergelijking $V = V_0 + \alpha \cdot V_0 \cdot t$ waar is. De wiskunde leert ons dat dit de vergelijking van een rechte is. Deze lijnen van constante druk noemt men *isobaren*.

Men kan de waarde van α bepalen door:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2} &\Leftrightarrow V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2) = V_2 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1) \\ &\Leftrightarrow V_1 + V_1 \cdot \alpha \cdot t_2 = V_2 + V_2 \cdot \alpha \cdot t_1 \\ &\Leftrightarrow V_1 \cdot \alpha \cdot t_2 - V_2 \cdot \alpha \cdot t_1 = V_2 - V_1 \\ &\Leftrightarrow \alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1 \cdot t_2 - V_2 \cdot t_1} \end{aligned}$$

2.3.2 Constante temperatuur

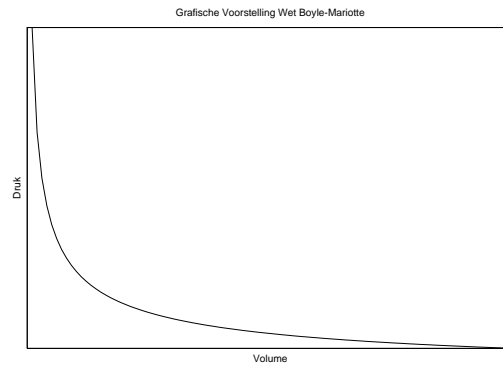
Indien men de temperatuur constant houdt, zijn het volume en de druk vrij.

Experimenteel komt men tot de conclusie dat de druk recht evenredig is met het volume. Hieruit volgt onmiddellijk de formule:

$$\boxed{p \cdot V = C^{\text{te}}} \quad \text{of} \quad \boxed{p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2}$$

Deze wet wordt de *wet van Boyle-Mariotte* genoemd.

Voor de grafische interpretatie van deze wet moet men op zoek gaan naar de meetkundige punten waar het product van de druk en het volume constant is. De kromme die deze punten verbindt wordt door de wiskunde een *hyperbool* genoemd. Deze lijnen van constante temperatuur noemt men *isothermen*.



Figuur 2.2: Grafische voorstelling van de wet van Boyle-Mariotte

2.3.3 Constant volume

Indien men het volume constant houdt, zijn de druk en de temperatuur vrij.

Uit de voorgaande wetten van de uitzetting voor gassen leerde men het volgende:

$$\begin{cases} V \sim 1 + \alpha \cdot t & \text{wet van Gay-Lussac} \\ V \sim \frac{1}{p} & \text{wet van Boyle-Mariotte} \end{cases}$$

Deze twee evenredigheden kunnen herschreven worden:

$$V \sim \frac{1 + \alpha \cdot t}{p} \quad \text{of} \quad \frac{p \cdot V}{1 + \alpha \cdot t} = C^{\text{te}}$$

Dit kan worden herschreven onder de vorm van een gelijkheid:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{1 + \alpha \cdot t_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{1 + \alpha \cdot t_2}$$

Aangezien het beginvolume V_1 gelijk is aan het eindvolume V_2 , kan men het volume gerust schrappen. Dit leidt tot een nieuwe vergelijking:

$$\boxed{\frac{p_1}{1 + \alpha \cdot t_1} = \frac{p_2}{1 + \alpha \cdot t_2}} \quad \text{of} \quad \boxed{\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2}}$$

Deze wet wordt de *wet van Regnault* genoemd.

Deze uitdrukking past men nu toe bij $t_1 = 0^\circ\text{C}$ ($p_1 = p_0$):

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{p_0}{p_2} &= \frac{1 + \alpha \cdot 0}{1 + \alpha \cdot t_2} \\ \Leftrightarrow p_2 &= p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2) \quad (\star) \end{aligned}$$

Deze uitdrukking past men nu nogmaals toe bij $t_2 = 0^\circ\text{C}$ ($p_2 = p_0$):

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{p_1}{p_0} &= \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot 0} \\ \Leftrightarrow p_1 &= p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1) \quad (**)\end{aligned}$$

Als men de evenredigheden (*) en (**) nu lid aan lid aftrekt, bekomt men de volgende vergelijking:

$$\begin{aligned} (*) - (**) &\Leftrightarrow p_2 - p_1 = p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2) - p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1) \\ &\Leftrightarrow p_2 - p_1 = (p_0 + p_0 \cdot \alpha \cdot t_2) - (p_0 + p_0 \cdot \alpha \cdot t_1) \\ &\Leftrightarrow p_2 - p_1 = p_0 \cdot \alpha \cdot t_2 - p_0 \cdot \alpha \cdot t_1 \\ &\Leftrightarrow \Delta p = p_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t\end{aligned}$$

Deze vergelijking kan vervangen worden door twee evenredigheden:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta p \sim p_0 \\ \Delta p \sim \Delta t \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta p \sim p_0 \cdot \Delta t$$

Men kan deze evenredigheden als vergelijking interpreteren:

$$\frac{\Delta p}{p_0 \cdot \Delta t} = C^{\text{te}}$$

waarin deze constante gelijk is aan α .

Voor de grafische interpretatie van deze wet moet men alle punten vinden waarvoor de vergelijking $p = p_0 + \alpha \cdot p_0 \cdot t$ waar is. De wiskunde leert ons dat dit de vergelijking van een rechte is. Deze lijnen van constant volume noemt men *isochoren*.

Hier wordt α verkeerdelijk *witzettingscoëfficiënt* genoemd. Het volume is immers constant! Er is dus geen sprake van een uitzetting. We spreken voortaan van de *drukcoëfficiënt*, voorgesteld door het symbool β (*bèta*). De wet van Regnault kan dus herschreven worden als:

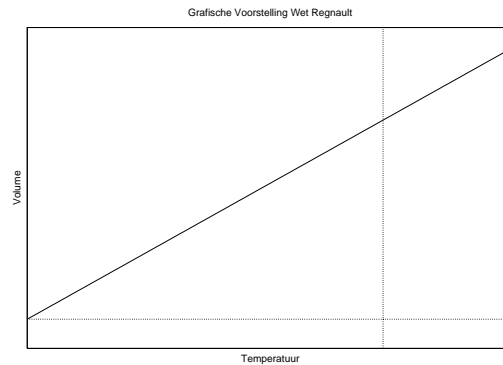
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \beta \cdot t_1}{1 + \beta \cdot t_2}$$

2.3.4 Opmerkingen

Druk

De druk van een gas wordt eerste instantie veroorzaakt door de botsingen van de moleculen tegen de wanden van het vat. De druk is dus afhankelijk van de *massa* (die constant blijft), en de *snelheid* van de moleculen.

De wet van Regnault zegt dat als de temperatuur verlaagt wordt, de druk ook zal dalen. Dit houdt dus ook een daling van de snelheid van de moleculen in. Bij een temperatuur van -273°C is de druk tot 0 Pa gedaald, en is de snelheid van de moleculen dus ook $0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. De moleculen liggen dus stil.



Figuur 2.3: Grafische voorstelling van de wet van Regnault

Wet van Gay-Lussac

Ook de wet van Gay-Lussac zal voorzichtig behandeld moeten worden. Deze wet zegt dat als de temperatuur verlaagt wordt, het volume ook zal dalen. Dit houdt in dat bij een temperatuur van -273°C het volume herleid is tot 0!

Men neemt een vat waarin een gas opgesloten zit bij 20°C . Bij deze temperatuur is het volume van het gas ongeveer gelijk aan het volume van het vat. Neemt men echter een een vat waarin een gas opgesloten zit bij -273°C , dan liggen de moleculen stil op de bodem van het vat. Het volume van het gas is te herleiden tot een eigen, verwaarloosbaar klein volume van de moleculen zelf.

Hieruit blijkt ook dat -273°C de laagste temperatuur is, die kan voorkomen. Een temperatuur *lager* dan -273°C zou immers een negatief volume met zich meebrengen, wat onmogelijk is. -273°C wordt dan ook de *absolute temperatuurgrens* genoemd.

Kinetische energie van de moleculen

De temperatuur is een rechtstreekse maat voor de kinetische energie van de moleculen. Een kinetisch energie van 0J komt dan ook overeen met een temperatuur van -273°C .

Hier kan men nu de Kelvinschaal in gebruik nemen. Men weet dat een temperatuur van -273°C overeenkomt met 0K. Bijgevolg komt een temperatuur van 0°C overeen met 273K. Men kan dus samenvatten:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$$

2.3.5 Gaswetten uitgedrukt in absolute temperatuur

Wet van Boyle-Mariotte

De temperatuur komt in de wet van Boyle-Mariotte niet voor (deze is constant). Een omzetting naar absolute temperatuur zal dus nutteloos zijn. Bijgevolg verandert er niets aan de wet zelf.

Wet van Gay-Lussac

De temperatuur komt in de wet van Gay-Lussac voor. Een omzetting naar absolute temperatuur zal dus moeten doorgevoerd worden. Men vertrekt vanuit de wet:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2}$$

De omzetting gaat als volgt:

$$\begin{aligned} T &= t + 273 \\ \Leftrightarrow t &= T - 273 \end{aligned}$$

Men vervangt nu hierin de temperaturen t_1 en t_2 door $T_1 - 273$ respectievelijk $T_2 - 273$, en α door $\frac{1}{273}^\circ\text{C}^{-1}$. Men bekomt dus:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2}$$

Na uitwerking bekomt men:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Men kan dus besluiten dat, bij constante druk, de absolute temperatuur een rechtstreekse maat is voor het volume. Dit kan omgevormd worden tot:

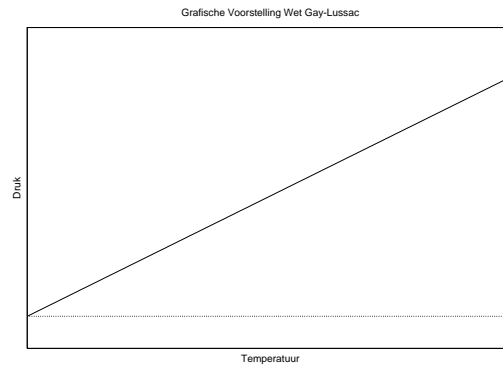
$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}} \quad \text{of} \quad \boxed{V \sim T}$$

De grafische interpretatie is vrijwel dezelfde. Het enigste verschil is dat alle lijnen nu vertrekken uit het absolute nulpunt, 0K.

Wet van Regnault

De temperatuur komt in de wet van Regnault voor. Een omzetting naar absolute temperatuur zal dus moeten doorgevoerd worden. Men vertrekt vanuit de wet:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2}$$



Figuur 2.4: Grafische voorstelling van Gay-Lussac uitgedrukt in absolute temperatuur

De omzetting gaat, opnieuw, als volgt:

$$\begin{aligned} T &= t + 273 \\ \Leftrightarrow t &= T - 273 \end{aligned}$$

Men vervangt nu hierin de temperaturen t_1 en t_2 door $T_1 - 273$ respectievelijk $T_2 - 273$, en β door $\frac{1}{273}^\circ\text{C}^{-1}$. Men bekomt dus:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \beta \cdot t_1}{1 + \beta \cdot t_2}$$

Na uitwerking bekomt men:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

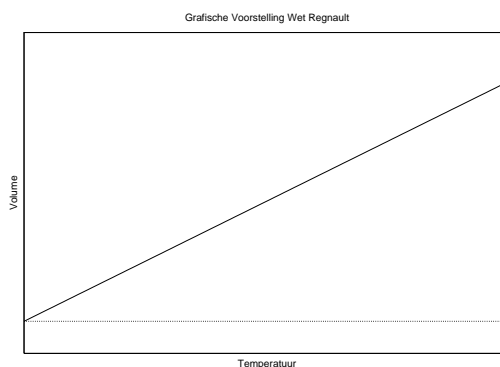
Men kan dus besluiten dat, bij constant volume, de absolute temperatuur een rechtstreekse maat is voor de druk. Dit kan omgevormd worden tot:

$$\boxed{\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}} \quad \text{of} \quad \boxed{p \sim T}$$

De grafische interpretatie is vrijwel dezelfde. Het enigste verschil is dat alle lijnen nu vertrekken uit het absolute nulpunt, 0K.

2.3.6 Algemene gaswet

Men heeft nu de volgende evenredigheden:



Figuur 2.5: Grafische voorstelling van Regnaut uitgedrukt in absolute temperatuur

$$\left\{ \begin{array}{l} V \sim \frac{1}{p} \\ V \sim T \\ p \sim T \end{array} \right.$$

Als men deze drie evenredigheden tesamen neemt, bekomt men de volgende vergelijking:

$$\boxed{\frac{p \cdot V}{T} = C^{\text{te}}} \quad \text{of} \quad \boxed{\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}}$$

Deze wet wordt de *algemene gaswet* genoemd. De constante in de uitdrukking zal nog afhangen van de *massa van het gas* en de *aard van het gas*.

Soortelijke gasconstante

Men kan nu de massa in de betrekking invoeren:

$$\frac{p \cdot V}{T} \sim m \quad \text{of} \quad \frac{p \cdot V}{m \cdot T} = C^{\text{te}}$$

De constante die men hier bekomt is nu nog enkel afhankelijk van de aard van de stof. De constante wordt de *soortelijke gasconstante* genoemd, voorgesteld door het symbool r .

$$\boxed{r = \frac{p \cdot V}{m \cdot T}}$$

Molaire gasconstante

Men kan de nu ook de stofhoeveelheid n in de formule brengen. Hierbij komt men tot de volgende evenredigheid:

$$\frac{p \cdot V}{T} = n$$

Als men deze evenredigheid als een vergelijking schrijft, bekomt men het volgende:

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = C^{\text{te}}$$

Deze constante is een universele constante, die niet afhankelijk is van factoren van buitenaf. Deze constante wordt de *algemene gasconstante* of *molaire gasconstante* genoemd, voorgesteld door het symbool R .

$$R = \frac{p \cdot V}{n \cdot T}$$

Na omvorming van de vergelijking bekomt men:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Deze formule wordt de *formule van Clapeyron* genoemd.

Om de waarde van de algemene gasconstante (molaire gasconstante) R te bepalen, neemt men het volgende:

- $n = 1\text{mol}$
- $p = 101300\text{Pa}$
- $t = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
- $V = 22,4\text{l} = 22,4\text{dm}^3 = 0,0224\text{m}^3$

Hieruit volgt R :

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

2.3.7 Massaformule van een gas

De massa van een gas is afhankelijk van de dichtheid en het volume, dat op zijn beurt afhankelijk van de druk en de temperatuur.

$$m = d \cdot \rho_{\text{lucht}} \cdot V \cdot \frac{p}{p_n} \cdot \frac{T_n}{T}$$

waarbij $\rho_{\text{lucht}} = 1,293 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$.

3 Kinetische gastheorie

3.1 Model van een ideaal gas

3.1.1 Enkele molecule bewegende over de diameter

Men neemt een bolvormig vat met diameter d . In dit vat bevindt zich één enkele molecule, met massa m en snelheid v . De molecule beweegt heen en weer over de diameter van het vat, d . Bij elke botsing tegen de wanden van het vat keert het terug met dezelfde snelheid; dit is dus een volkomen elastische botsing. De verandering van de bewegingshoeveelheid bij één enkele botsing is dan:

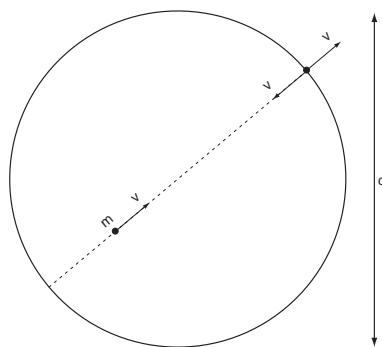
$$\Delta p = m \cdot v - (-m \cdot v) = 2 \cdot m \cdot v$$

Gedurende een bepaald tijdsinterval Δt legt de molecule een weg $\Delta s = v \cdot \Delta t$ af. Aangezien in die tijd een afstand d doorlopen wordt, zal het aantal botsingen gelijk zijn aan:

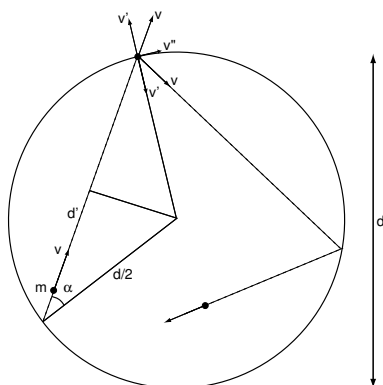
$$\frac{\Delta s}{d} = \frac{v \cdot \Delta t}{d}$$

De totale verandering van bewegingshoeveelheid wordt dan:

$$\begin{aligned} \Delta p &= (2 \cdot m \cdot v) \cdot \left(\frac{v \cdot \Delta t}{d} \right) \\ &= \frac{2 \cdot m \cdot v^2 \cdot \Delta t}{d} \end{aligned}$$



Figuur 3.1: Beweging van molecule volgens diameter van bolvormig vat



Figuur 3.2: Beweging van molecule in bolvormig vat

De kracht F_1 , uitgeoefend door één molecule, bewegend over de diameter van het vat, op de wanden van het vat is dus:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \frac{\Delta(m \cdot v)}{\Delta t} \\
 &= \frac{\Delta p}{\Delta t} \\
 &= \frac{2 \cdot m \cdot v^2 \cdot \Delta t}{d \cdot \Delta t} \\
 &= \frac{2 \cdot m \cdot v^2}{d}
 \end{aligned}$$

3.1.2 Enkele molecule niet bewegend over de diameter

Als de molecule *niet* volgens de diameter van het vat beweegt, dan is slechts een deel van de totale snelheid verantwoordelijk voor de terugkaatsing. De verandering van bewegingshoeveelheid wordt dan:

$$\Delta p = 2 \cdot m \cdot (v \cdot \cos \alpha)$$

Tussen twee opeenvolgende botsingen wordt er een kleine afstand, namelijk $d' = 2 \cdot \frac{d}{2} \cdot \cos \alpha = d \cdot \cos \alpha$ afgelegd. Het aantal botsingen tijdens een interval Δt wordt dan:

$$\frac{\Delta s}{d'} = \frac{v \cdot \Delta t}{d \cdot \cos \alpha}$$

De kracht F_1 , uitgeoefend door één molecule, *niet* bewegend over de diameter van het vat, op de wanden van het vat is dus:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \left(\frac{v}{d \cdot \cos \alpha} \right) \cdot (2 \cdot m \cdot v \cdot \cos \alpha) \\
 &= \frac{2 \cdot m \cdot v^2}{d}
 \end{aligned}$$

Men kan dus besluiten dat de kracht gelijk blijft, ongeacht de baan van de molecule.

3.1.3 Meerdere moleculen

Indien het vat gevuld is met N moleculen, zal de totale kracht n keer groter zijn dan de kracht uitgeoefend door één molecule. Men bekomt dus:

$$\begin{aligned}
 F &= N \cdot F_1 \\
 &= N \cdot \frac{2 \cdot m \cdot v^2}{d}
 \end{aligned}$$

De druk uitgeoefend door deze moleculen is de kracht, verspreid over de volledige oppervlakte van het bolvormig vat, wordt dan:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{F}{A} \\
 &= \frac{N \cdot 2 \cdot m \cdot v^2}{\pi \cdot d^2 \cdot d} \\
 &= \frac{N \cdot 2 \cdot m \cdot v^2}{\pi \cdot d^3}
 \end{aligned}$$

Als men het volume van de bol in deze uitdrukking brengt, bekomt men:

$$\begin{aligned}
 p \cdot V &= \left(\frac{N \cdot 2 \cdot m \cdot v^2}{\pi \cdot d^3} \right) \cdot \left(\pi \cdot \frac{d^3}{6} \right) \\
 &= \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2
 \end{aligned}$$

Hierin kan men de kinetische energie $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ in brengen. De uitdrukking wordt dus:

$$\begin{aligned}
 p \cdot V &= \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2 \\
 &= \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_{kin}
 \end{aligned}$$

Met behulp van de formule van Clapeyron ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) kan men dit nog verder omvormen:

$$n \cdot R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_{kin}$$

Hier is n de stofhoeveelheid, uitgedrukt in mol, en R de molaire gasconstante.

Men kan dus besluiten dat de temperatuur recht evenredig is met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen van een stof.

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

$k = R \cdot \frac{n}{N}$ is hier de *constante van Boltzmann*.

Merk op dat $\frac{n}{N}$ gelijk is aan N_m , de constante van Avogadro. Deze bedraagt $6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$. De waarde van de *constante van Boltzmann* kan hieruit berekend worden:

$$k = 1,28 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4 Merkbare warmte

4.1 Merkbare warmte bij vaste stoffen en vloeistoffen

4.1.1 Verband tussen warmte en kinetische energie

Men neemt twee lichamen met temperatuur T_1 respectievelijk T_2 (waarbij T_2 groter is dan T_1). Als men deze voorwerpen met elkaar in contact brengt, kan men een temperatuurverandering bij beide lichamen waarnemen.

Er heeft zich namelijk een energieoverdracht plaatsgevonden. Beide lichamen hebben een kinetische energie: $(E_{kin})_1$ en $(E_{kin})_2$. Vanuit het lichaam met temperatuur T_2 is er energie overgevloeid naar het eerste lichaam. Men noemt de uitgewisselde hoeveelheid energie de *warmtehoeveelheid*, voorgesteld door het symbool Q . Men bekomt dus:

$$Q = \Delta E_{kin} \quad \text{of} \quad Q = \Delta E_{th}$$

De warmtehoeveelheid Q wordt uitgedrukt in J (Joule) of kWh (kilowattuur). Een verouderde eenheid is de *calorie*. De omzetting van Joule naar kilowattuur is als volgt:

$$1\text{kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{J}$$

Merk op dat de warmtehoeveelheid niet enkel bestaat uit kinetische energie. Er komt ook potentiële energie (cohesie-energie) bij kijken: een temperatuurstijging heeft immers steeds een uitzetting tot gevolg, waardoor de moleculen verder van elkaar kunnen bewegen, tegen de cohesiekrachten in. Een stijging van de kinetische energie heeft dus ook een stijging van de potentiële energie als gevolg. Men krijgt dus:

$$Q = \Delta E_{th} + \Delta E_{coh}$$

Deze cohesie-energie is voor vaste stoffen en vloeistoffen echter verwaarloosbaar klein (minder dan 1% van de totale toegevoerde energie). Men kan deze term gerust buiten beschouwing laten.

4.1.2 Verband tussen warmte en temperatuur

Men neemt een bekersglas, gevuld met een bepaalde massa water, en verwarmt dit op een driepikkel en bunsenbrander met constante vlam. Men meet de tijd nodig om de temperatuur van het water van 20°C tot 30°C te brengen, van 30°C tot 40°C , etc.

Men merkt op, dat de tijd nodig om de temperatuur van het water met 10°C te doen stijgen, steeds dezelfde is. Men kan dus stellen dat de temperatuurstijging recht evenredig is met de tijd:

$$\Delta T \sim \Delta t$$

Men merkt op, dat de tijden steeds dezelfde zijn. Men kan dus stellen dat de toegevoerde warmte recht evenredig is met de tijd:

$$Q \sim \Delta t$$

Uit deze twee evenredigheden volgt, dat de toegevoegde warmtehoeveelheid recht evenredig is met de temperatuurstijging:

$$Q \sim \Delta T \quad \text{of} \quad \frac{Q}{\Delta T} = cte$$

De evenredigheidsconstante is kenmerkend voor de hoeveelheid warmte dat een lichaam opneemt (afstaat) bij een temperatuurstijging (daling). Men noemt deze constante de *warmtecapaciteit* van het lichaam, voorgesteld door het symbool Γ (gamma).

$$\Gamma = \frac{Q}{\Delta T}$$

De warmtehoeveelheid wordt uitgedrukt in $\frac{\text{J}}{\text{K}}$ of $\frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$.

4.1.3 Verband tussen warmte en massa

Men herhaalt de voorgaande proef, ditmaal met een dubbelzogrote massa water. Men stelt vast dat de tijd twee keer zo groot is, om dezelfde temperatuurstijging te bekomen. Dit wil zeggen, dat een dubbelzogrote warmtehoeveelheid toegevoerd moet worden. Men kan dus stellen:

$$Q \sim m \quad \text{of} \quad \frac{Q}{m} = cte$$

Indien men de warmtecapaciteit in de betrekking brengt, krijgt men het volgende:

$$\Gamma \sim m \quad \text{of} \quad \frac{\Gamma}{m} = cte \quad \text{of} \quad \frac{Q}{\Delta t \cdot m} = cte$$

Als men de proef herhaalt met bijvoorbeeld glycerine in plaats van water, merkt men op dat de verwarmingstijd merkbaar kleiner geworden is. De constante in de bovenstaande uitdrukking zal dus in laatste instantie afhangen van de aard van de stof. Deze constante wordt dan ook de *soortelijke warmtecapaciteit* genoemd, voorgesteld door het symbool c . Men kan dus stellen:

$$c = \frac{\Gamma}{m} \quad \text{of} \quad c = \frac{Q}{\Delta t \cdot m}$$

De soortelijke warmtehoeveelheid wordt uitgedrukt in $\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ of $\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$. Men komt dus tot de volgende formule:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

Niet zelden wordt ook de *relatieve soortelijke warmtecapaciteit* gebruikt.

$$c_r = \frac{c}{c_w}$$

De relatieve soortelijke warmtehoeveelheid is een onbenoemd getal.

Proefondervindelijk kan men vaststellen dat de soortelijke warmtecapaciteit van water vrij groot is ($4190 \cdot \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$). Dit heeft een grote invloed op het klimaat. Gebieden gelegen aan de zee hebben een zachter klimaat: in de zomer zal het water een groot deel van de energie opnemen, wat een frisse zomer betekent. In de winter zal het water de opgenomen warmte terug afstaan aan het land: de winter zal mild zijn.

Verder merkt men op dat de soortelijke warmtecapaciteit van water niet gelijk is aan die van ijs. De soortelijke warmtecapaciteit verandert immers met haar aggregatietoestand.

Tenslotte merkt men dat de soortelijke warmtecapaciteit van kwik zeer klein is. Dit wil zeggen dat een kleine toevoer van warmte een grote temperatuursverandering inhoudt. Dit maakt kwik een uitstekende vulvloeistof voor thermometers.

4.1.4 Behoud van warmte bij mengproeven

Men neemt twee bekersglazen. Het ene bekersglas vult men met water met massa m en temperatuur T . In het tweede bekersglas doet men water met massa m' en temperatuur T' . Als men deze bekersglazen tenslotte samengiet en de eindtemperatuur bepaalt, dan komt men tot de conclusie dat de verhouding van de eerste massa tot de tweede massa gelijk is aan de verhouding van de temperatuurstijging van de tweede massa water tot de temperatuurstijging van de eerste massa water:

$$\frac{m}{m'} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} \quad \text{of} \quad m \cdot \Delta T = m' \cdot \Delta T'$$

Men kan beide leden van de tweede uitdrukking vermenigvuldigen met de soortelijke warmtecapaciteit van water (deze is immers constant). Men bekomt dus:

$$c_w \cdot m \cdot \Delta T = c_w \cdot m' \cdot \Delta T' \quad \text{of} \quad Q = Q'$$

Men kan dus besluiten dat bij menging van twee stoffen met verschillende temperatuur, de warmtehoeveelheid afgestaan door het warmere lichaam gelijk is aan de warmtehoeveelheid opgenomen door het koudere lichaam.

Dit kan men ook algebraïsch interpreteren: de som van alle uitgewisselde warmtehoeveelheden moet in dit geval nul zijn.

$$\sum Q = 0$$

Bij de proef kon men opmerken dat de experimenteel bekomen eindtemperatuur lager ligt dan de berekende eindtemperatuur. Dit is het gevolg van warmteuitwisselingen met de omgeving. Om deze storende uitwisselingen te minimaliseren, voert men de proeven best uit in een calorimeter. Dit is een metalen vat (A), geplaatst in een ander vat (B).

In een calorimeter worden de warmteuitwisselingen op drie manieren geminimaliseerd. De binnenkant van het kleinste vat wordt van een blinkende laag voorzien, wat straling voorkomt. Tussen de twee vaten zit er isolatie (kurk, lucht, ...). Dit voorkomt geleiding. Warmteverlies door stroming kan men dan voorkomen door het systeem af te dichten met een deksel, waarin openingen voorzien zijn voor een thermometer en een roerstaafje.

4.1.5 Waterwaarde

De calorimeter zelf wisselt ook warmte uit met de inhoud van het binnenste vat. Men kan dus stellen:

$$Q_{cal} = c_{cal} \cdot m_{cal} \cdot \Delta T$$

Het bepalen van de soortelijke warmtecapaciteit van de calorimeter blijkt echter niet haalbaar te zijn. Men moet immers de soortelijke warmtecapaciteiten van het metaal van binnenste vat, het glas van de thermometer, het plastic van het roerstaafje, ... combineren. Een eenvoudigere oplossing vind men door de *waterwaarde* te gebruiken.

$$\begin{aligned} Q &= c \cdot m \cdot \Delta T \\ &= c_{H_2O} \cdot \frac{c}{c_w} \cdot m \cdot \Delta T \\ &= c_{H_2O} \cdot c_r \cdot m \cdot \Delta T \\ &= c_{H_2O} \cdot (c_r \cdot m) \cdot \Delta T \end{aligned}$$

De waterwaarde is de massa water die dezelfde hoeveelheid warmte opneemt of afgeeft als het lichaam, om evenveel in temperatuur te stijgen of dalen. Deze is gelijk aan $(c_r)_{cal} \cdot m_{cal}$ en wordt voorgesteld door het symbool μ . De waterwaarde wordt uitgedrukt in kg of g.

$$Q = c_r \cdot \mu \cdot \Delta T$$

Uit deze betrekking volgt nog:

$$\mu = \frac{\Gamma}{c_w}$$

4.1.6 Bepalen van de waterwaarde van een calorimeter

Men neemt een calorimeter, gevuld met water met massa m_1 en temperatuur T_1 , en een bekglas, gevuld met water met massa m_2 en temperatuur T_2 . Men giet het water uit het bekglas in de calorimeter en bepaalt de eindtemperatuur T_e .

De warmtebalans ziet er dan als volgt uit:

- Opgenomen warmtehoeveelheden
 - Koud water: $Q_1 = c_w \cdot m_1 \cdot (T_e - T_1)$

$$- \text{ Calorimeter: } Q_2 = c_w \cdot \mu \cdot (T_e - T_1)$$

- Afgestane warmtehoeveelheden

$$- \text{ Warm water: } Q' = c_w \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_e)$$

Als men de opgenomen warmtehoeveelheden gelijkstelt aan de afgestane warmtehoeveelheden, krijgt men:

$$\begin{aligned} Q' &= Q_1 + Q_2 \\ \Leftrightarrow c_w \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_e) &= c_w \cdot m_1 \cdot (T_e - T_1) + c_w \cdot \mu \cdot (T_e - T_1) \\ \Leftrightarrow m_2 \cdot (T_2 - T_e) &= m_1 \cdot (T_e - T_1) + \mu \cdot (T_e - T_1) \\ \Leftrightarrow \mu &= \frac{m_2 \cdot (T_2 - T_e) - m_1 \cdot (T_e - T_1)}{T_e - T_1} \end{aligned}$$

4.1.7 Bepalen van de relatieve soortelijke warmtecapaciteit van een stof

Men neemt een calorimeter met waterwaarde μ , gevuld met water met massa m_1 en temperatuur T_1 . Hierin brengt men een massa m_2 loodkorrels met temperatuur T_2 van ongeveer 100°C , waarvan men de relatieve soortelijke warmtecapaciteit wil bepalen. Men brengt deze loodkorrels in de calorimeter en bepaalt de eindtemperatuur.

De warmtebalans ziet er dan als volgt uit:

- Opgenomen warmtehoeveelheden

$$- \text{ Koud water: } Q_1 = c_w \cdot m_1 \cdot (T_e - T_1)$$

$$- \text{ Calorimeter: } Q_2 = c_w \cdot \mu \cdot (T_e - T_1)$$

- Afgestane warmtehoeveelheden

$$- \text{ Warm water: } Q' = c_{pb} \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_e)$$

Als men de opgenomen warmtehoeveelheden gelijkstelt aan de afgestane warmtehoeveelheden, krijgt men:

$$\begin{aligned} Q' &= Q_1 + Q_2 \\ \Leftrightarrow c_{pb} \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_e) &= c_w \cdot m_1 \cdot (T_e - T_1) + c_w \cdot \mu \cdot (T_e - T_1) \end{aligned}$$

Daar $c_r = \frac{c}{c_w}$, bekomt men:

$$c_r = \frac{(m + \mu) \cdot (T_e - T)}{m_2 \cdot (T_2 - T_e)}$$

4.1.8 Temperatuurstijging bij arbeidslevering

Een temperatuurverandering is niet enkel te bekomen door warmtetoevoer. Een arbeidslevering kan immers ook een stijging of daling van de temperatuur tot gevolg hebben. Wanneer aan een lichaam arbeid wordt geleverd, waardoor enkel de temperatuur ervan verhoogd wordt, dan is de toename aan thermische energie gelijk aan de door het lichaam opgenomen arbeid:

$$W = \Delta E_{th}$$

Warmtehoeveelheid en arbeid zijn *equivalente grootheden*.

4.1.9 Bepalen van de soortelijke warmtecapaciteit van een stof

Men brengt een massa m loodkorrels (ongeveer 1kg) in een koker (ongeveer 1m lang), die aan beide uiteinden afgesloten is. Door een opening in de zijwand kan men de begintemperatuur T van de loodkorrels bepalen. Men meet de afstand Δs tussen de stapel loodkorrels en het overstaande uiteinde.

Men plaatst de buis vertikaal en draait deze nu om, zodat de loodkorrels verticaal naar beneden vallen. Er werd hier dus een arbeid gelijk aan $W = F \cdot \Delta s$ geleverd¹ ($F = G = m \cdot g$). Om de nauwkeurigheid van deze meting te vergroten draaien we de buis in totaal n (bij voorkeur 50) keer om. Dit komt neer op een totale afstand $n \cdot \Delta s$. De geleverde arbeid zal dan ook n keer groter zijn. De verandering van thermische energie is dan:

$$\Delta E_{th} = W = m \cdot g \cdot n \cdot \Delta s$$

Aangezien arbeid en warmtehoeveelheid equivalente grootheden zijn, kan men deze aan elkaar gelijkstellen:

$$\begin{aligned} W &= Q \\ \Leftrightarrow m \cdot g \cdot n \cdot \Delta s &= c_{pb} \cdot m \cdot \Delta T \\ \Leftrightarrow g \cdot n \cdot \Delta s &= c_{pb} \cdot \Delta T \end{aligned}$$

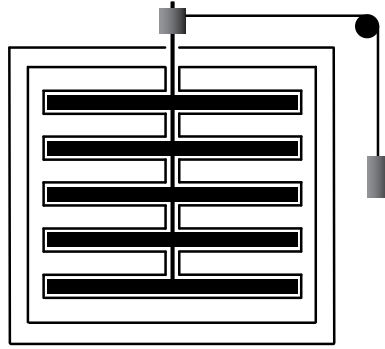
Hieruit is de soortelijke warmtecapaciteit van lood te bepalen:

$$c_{pb} = \frac{g \cdot n \cdot \Delta s}{\Delta T}$$

Methode van Joule

Men neemt een calorimeter, gevuld met water met massa m_w . Aan de binnkant van het vat worden vast tussenschotten aangebracht. In het midden van de calorimeter

¹Er wordt hier geen rekening gehouden met de warmte opgenomen door de stoppen, en de warmte veroorzaakt door de wrijving tegen de wanden. De isolatie van het toestel is bovendien zeer slecht.



Figuur 4.1: Voorstelling van de methode van Joule

zit een verticale as, voorzien van schoepen. Boven op deze as is een cilinder bevestigd, waaromheen een koord is gewonden, dat over een katrol loopt. Aan het einde van dit koord is een gewicht met massa m bevestigd, dat op een hoogte h boven de grond hangt.

Als men dit gewicht nu loslaat, zal de as, en dus ook de schoepen, beginnen draaien. Door de vaste tussenschotten ontstaat er wrijving tussen het water en de tussenschotten. De neerwaartse beweging van het gewicht is aanvankelijk versneld, maar door deze wrijving wordt de beweging in een eenparige beweging omgezet.

De potentiële energie van het gewicht voordat het losgelaten wordt is $m \cdot g \cdot h$. Deze potentiële energie wordt nul als het de grond raakt. Hier heeft het gewicht een kinetische energie $\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$. De omzetting van potentiële energie naar kinetische energie is echter niet volledig: een deel werd door wrijving in de calorimeter omgezet in warmte. Men bekomt dus:

$$\begin{aligned} W &= Q \\ \Leftrightarrow E_{pot} - E_{kin} &= Q \end{aligned}$$

De temperatuurstijging van het water wordt gegeven door:

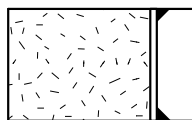
$$Q = c_w \cdot (m + \mu) \cdot (T_e - T_b)$$

Uit deze twee betrekkingen kan men dan de soortelijke warmtecapaciteit van water bepalen:

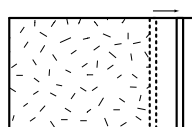
$$c_w = \frac{m \cdot g \cdot h - \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2}{(m_w + \mu) \cdot (T_e - T_b)}$$

4.1.10 Molaire warmtecapaciteit van een stof

Men kan de kwantiteit van een stof ook uitdrukken in stofhoeveelheid (voorgesteld door n), in plaats van massa (voorgesteld door m). De formule $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ kan dan geschreven worden als:



Figuur 4.2: Verwarming bij constant volume



Figuur 4.3: Verwarming bij constante druk

$$Q = C \cdot n \cdot \Delta T$$

Men noemt C de *molaire warmtecapaciteit* van een stof. Deze wordt uitgedrukt in $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ of $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Voor vele vaste stoffen ligt de waarde van de molaire warmtecapaciteit rond de $25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Er zijn echter stoffen, zoals koolstof, waarvoor C van deze waarde sterk afwijkt. Dit wordt de *constante van Dulong-Petit* genoemd.

4.2 Merkbare warmte bij gassen

4.2.1 Verwarming bij constant volume

Het verwarmen van gassen gaat steeds gepaard met een stijging van de druk of een stijging van het volume. Als de verwarming bij constant volume gebeurt, dan spreekt men van de *soortelijke warmtecapaciteit bij constant volume*, voorgesteld door het symbool c_v .

De hoeveelheid warmte, nodig voor een temperatuurstijging te bekomen, wordt gegeven door:

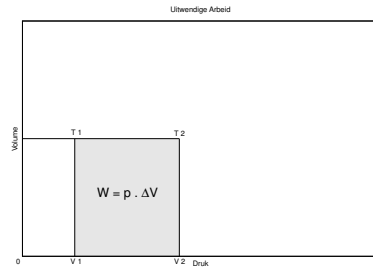
$$Q_v = c_v \cdot m \cdot \Delta T$$

Deze warmtehoeveelheid dient enkel om de thermische energie van het gas te doen stijgen:

$$\Delta E_{th} = Q_v$$

4.2.2 Verwarming bij constante druk

Bij verwarming bij constante druk wordt dit de *soortelijke warmtecapaciteit bij constante druk* genoemd, voorgesteld door het symbool c_p .



Figuur 4.4: Uitwendige arbeid

De hoeveelheid warmte, nodig voor een temperatuurstijging te bekomen, wordt gegeven door:

$$Q_p = c_p \cdot m \cdot \Delta T$$

Deze warmtehoeveelheid dient nu niet enkel om de thermische energie van het gas te doen stijgen. Het gas levert immers arbeid: de zuiger wordt verplaatst over een afstand Δs , gelijk aan $\frac{\Delta V}{A}$. Deze arbeid noemt men *uitwendige arbeid*, gegeven door:

$$W_p = F \cdot \Delta s = p \cdot A \cdot \frac{\Delta V}{A} = p \cdot \Delta V$$

Het gas wint enerzijds aan arbeid, aangezien het de warmtehoeveelheid Q_p opgenomen heeft. Anderzijds verliest het gas ook energie, aangezien het gas een uitwendige arbeid W_p geleverd heeft. De verandering van thermische energie bedraagt dus:

$$\Delta E_{th} = Q_p - W_p$$

Men kan dus besluiten dat:

$$Q_v = Q_p - W_p$$

Als men dit op een (p,V)-diagram uitzet, kan men zien dat de arbeid rechtstreeks kan afgelezen worden. De arbeid is namelijk voorgesteld door de oppervlakte van de rechthoek.

4.2.3 Formule van Mayer

Men kan in de vergelijking $Q_v = Q_p - W_p$ nu ook de molaire warmtecapaciteit brengen. Dit wordt dan:

$$C_v \cdot n \cdot \Delta T = C_p \cdot n \cdot \Delta T - p \cdot \Delta V$$

$p \cdot \Delta V$ kan men hier vervangen door $n \cdot R \cdot \Delta T$ (formule van van Clapeyron: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$):

$$C_v \cdot n \cdot \Delta T = C_p \cdot n \cdot \Delta T - n \cdot R \cdot \Delta T$$

Als men de stofhoeveelheid n en het temperatuursverschil ΔT schrapt, krijgt men:

$$C_v = C_p - R$$

Deze formule wordt de *Formule van Mayer* genoemd.

4.2.4 Verband tussen R en C_v

De kinetische energie van de moleculen is hier $E_{kin} = 3/2 \cdot k \cdot T$. De totale kinetische energie, de thermische energie, is gelijk aan $E_{th} = 3/2 \cdot N \cdot k \cdot T$. Een temperatuurstijging gaat dus gepaard met een recht evenredige stijging van de thermische energie: $\Delta E_{th} = 3/2 \cdot k \cdot N \cdot \Delta T$.

Indien de verwarming bij constant volume gebeurt, is de toegevoerde warmte $Q_v = C_v \cdot n \cdot \Delta T$. De toegevoerde warmte dient hier enkel voor een stijging van de temperatuur en is dus gelijk aan de verandering van thermische energie. Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} Q_v &= \Delta E_{th} \\ \Leftrightarrow C_v \cdot n \cdot \Delta T &= 3/2 \cdot k \cdot N \cdot \Delta T \\ \Leftrightarrow C_v &= 3/2 \cdot k \cdot N/n \\ &= 3/2 \cdot k \cdot N_m \\ \Leftrightarrow C_v &= 3/2 \cdot R \end{aligned}$$

De waarde van C_v kan hier expliciet bepaald worden. R is immers gekend. Ook C_p kan berekend worden, langs de formule van Mayer om.

$$\begin{aligned} C_v &= 3/2 \cdot R \\ C_p &= 5/2 \cdot R \end{aligned}$$

5 Latente warmte

5.1 Smelten en stollen

Men neemt een proefbuis, gevuld met met naftaline. Men dompelt deze proefbuis nu onder in een bekersglas, met water gevuld. Men verwarmt dit water en noteert om de halve minuut de temperatuur. Als de temperatuur gestegen is tot 79°C merkt men dat de naftaline begint te smelten. Na enkele minuten verwijderen we de proefbuis uit het water, en laten we deze afkoelen. Bij 79°C merken we op dat de naftaline begint te stollen.

Het smelten is de overgang van een vaste toestand naar een vloeibare toestand. De omgekeerde overgang, het stollen, is de overgang van een vloeibare toestand naar een vaste toestand. Bij deze twee overgangen blijft de temperatuur constant¹.

5.1.1 Onderkoeling

Men herhaalt de voorgaande proef met natriumthiosulfaat. Men vind voor het smeltpunt van natriumthiosulfaat 48°C . Tijdens het afkoelen merkt men, dat de vloeistof niet stolt bij 48°C . De stof blijft vloeibaar bij een temperatuur lager dan het smeltpunt.

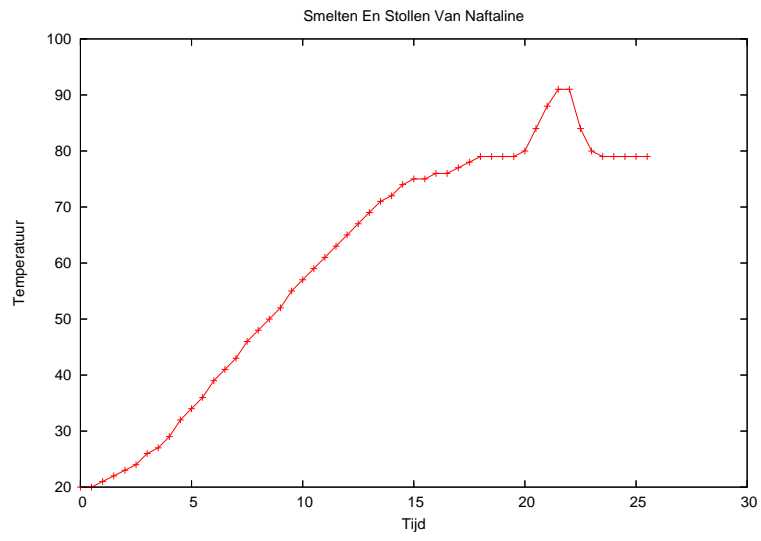
Glycerine, waarvan het stolpunt 18°C is, bevindt zich vrijwel steeds in een vloeibare toestand onder deze temperatuur. Glas is een onderkoelde vloeistof, die door afkoeling eigenschappen van vaste stoffen heeft gekregen. Het is een amorfe, niet-kristallijne stof. Het kan gebeuren dat oud glas plots kristalliseert, waardoor het mat en zeer broos wordt.

5.1.2 Cohesie-energie

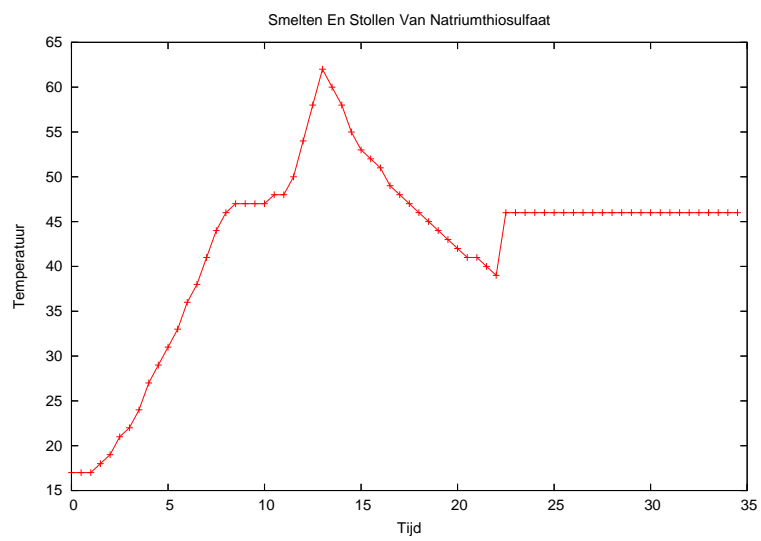
Latente warmte is warmte die enkel dient voor de verandering van de aggregatietoestand. Toegevoerde latente warmte dient niet om de inwendige kinetische energie van een stof te verhogen, maar wel om de potentiële energie te vergroten. Deze zorgt ervoor dat de moleculen steeds verder van elkaar tegen de cohesiekrachten in kunnen bewegen.

Bij onderkoeling blijft de kinetische energie van de moleculen dalen, zelfs tot onder het stolpunt. Het inbrengen van een kristal in de vloeistof zal de vloeistof laten stollen, terwijl de temperatuur stijgt tot aan het stolpunt. De potentiële energie (cohesie-energie) is dus omgezet in kinetische energie (thermische energie).

¹Dit is enkel het geval bij zuivere stoffen. Deze smelting gaat volgens een *discontinu verloop*. Bij het smelten en stollen van onzuivere stoffen, zoals mengsels, blijft de temperatuur niet noodzakelijk constant. Dit zorgt voor een *continu verloop*.



Figuur 5.1: Smelten en stollen van naftaline



Figuur 5.2: Smelten en stollen van natriumthiosulfaat

5.1.3 Soortelijke smeltings- en stollingswarmte

Bij de voorgaande proeven kon men opmerken dat, om een stof te doen smelten, er warmte toegevoerd moet worden. Bij het stollen komt er warmte vrij. Tijdens het smelten zelf moet er warmte blijven toegevoerd worden om de smelting te laten doorgaan. Omgekeerd geldt dit ook: men moet warmte blijven onttrekken aan een stof om deze te laten stollen.

De warmte die voor het smelten van een stof moet toegevoerd worden, is recht evenredig met de massa van die stof. De warmte nodig om dezelfde stof met dezelfde massa te laten stollen is identiek aan de warmte nodig om dit te doen smelten.

$$Q \sim m \quad \text{of} \quad \frac{Q}{m} = C^{\text{te}}$$

De waarde van deze constante is afhankelijk van de aard van de stof. De constante wordt de *soortelijke smeltingswarmte* of *soortelijke stollingswarmte* genoemd, en wordt voorgesteld door het symbool L_s .

$$L_s = \frac{Q}{m}$$

De warmte nodig om een massa m van een stof met soortelijke smeltingswarmte L_s te laten smelten wordt gegeven door de formule:

$$Q = L_s \cdot m$$

5.1.4 Bepaling van de soortelijke smeltingswarmte van ijs

Men neemt een calorimeter met gekende waterwaarde μ , gevuld met water met massa m' en temperatuur T' . Hierin brengt men een ijsblokje van 0°C met massa m .

De warmtebalans ziet er als volgt uit:

- Opgenomen warmtehoeveelheden
 - IJs: $Q_1 = (L_s)_{ijs} \cdot m$
 - Smeltwater: $Q_2 = c_w \cdot m \cdot (T_e - 0)$
- Afgestane warmtehoeveelheden
 - Water en calorimeter: $Q' = c_w \cdot (m' + \mu) \cdot (T' - T_e)$

Hieruit volgt de soortelijke smeltingswarmte voor ijs, na gelijkstelling van de warmtehoeveelheden:

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 &= Q' \\ \Leftrightarrow (L_s)_{ijs} \cdot m + c_w \cdot m \cdot (T_e - 0) &= c_w \cdot (m' + \mu) \cdot (T' - T_e) \\ \Leftrightarrow x &= y \end{aligned}$$

Voor de soortelijke smeltingswarmte van ijs vind men 335 J/g. In vergelijking met andere waarden is dit een zeer grote waarde. Dit is de reden waarom vijvers 's winters zo traag dichtvriezen en ontdooien.

5.1.5 Verandering van volume en dichtheid

Men neemt een kroesje, gevuld met vloeibare paraffine en laat dit stollen. Als de paraffine volledig gestold is, merkt men een indeuking in het oppervlak. De vloeistof stolt eerst aan de wand, de vloeistof zakt, stolt verder, enz. Men kan hieruit besluiten dat het volume verkleint bij het stollen.

Bij de meeste stoffen gaat het stollen gepaard met een volumevermindering, die een vergroting van de dichtheid tot gevolg heeft. Anderszijds gaat het smelten met een volumevermeerdering gepaard, en dus ook een vermindering van de dichtheid.

$$\begin{aligned}V_{\text{vloeibaar}} &> V_{\text{vast}} \\ \rho_{\text{vloeibaar}} &< \rho_{\text{vast}}\end{aligned}$$

De belangrijkste uitzondering op deze wet is die van water. De dichtheid van ijs is immers *kleiner* dan de dichtheid van water. Dit gedrag heeft enkele gevolgen:

- het barsten van waterleidingen bij vorst;
- erosie door het bevriezen van water dat in poriën gedrongen zit;
- ijsbergen, waarvan het grootste deel onder het water steekt

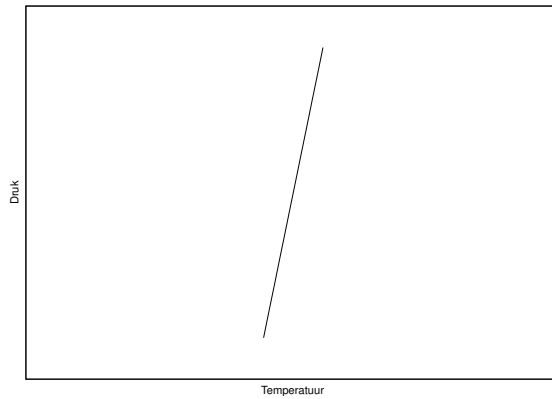
5.1.6 Invloed van druk op het smeltpunt

Men neemt een langwerpige stuk ijs dat aan beide kanten ondersteund is. Rond dit stuk ijs hangt men een dunne staaldraad waaraan een zwaar gewicht bevestigd is. De staaldraad zakt langzaam door het ijs zonder het in twee te snijden. Deze proef wordt de *proef van Tyndall* genoemd.

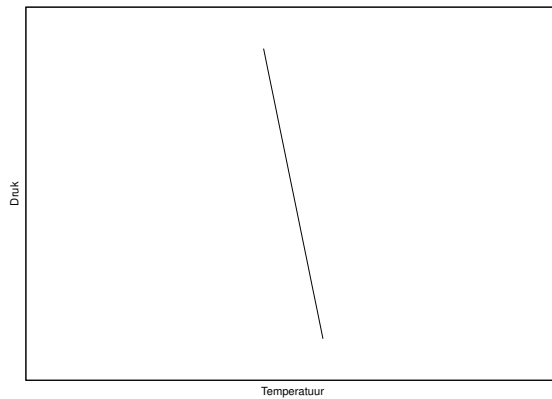
Regel van Thompson

Om dit te verklaren moet men de *regel van Thompson* gebruiken. Deze zegt dat een stof bij een drukverhoging steeds het kleinst mogelijk volume inneemt.

Men neemt een cilinder met zuiger, gevuld met Naftaline. Bij een temperatuur van 80°C (smeltpunt van Naftaline) bevindt een deel zich in vloeibare toestand en een deel in vaste toestand. Als men de druk verhoogt door een zwaar gewicht op de zuiger te plaatsen, zal de vloeistof vast worden, omdat het volume van vast naftaline het kleinst is. Om de Naftaline onder verhoogde druk te doen smelten, zal men de temperatuur moeten opdrijven tot boven 80°C. Een verhoging van de druk heeft dus een verhoging van het smeltpunt tot gevolg.



Figuur 5.3: Smeltlijn



Figuur 5.4: Smeltlijn van water

De stijgende rechte geeft alle punten waar de stof in vaste *en* vloeibare toestand voorkomt. De lijn wordt de *smeltlijn* genoemd.

De voornaamste uitzondering hierop is water/ijs. Als men een cilinder met zuiger, gevuld met water en ijs van 0°C neemt, en de druk in de cilinder verhoogt, zal het ijs smelten en water worden. Als men de temperatuur verlaagt tot onder 0°C , zal een deel van het water ijs worden. Een verhoging van de druk heeft dus geen verhoging, maar een verlaging van het smeltpunt tot gevolg.

Rechts van de rechte bevindt men zich in het vloeistofgebied, en links van de rechte in het gebied van de vaste stoffen. De rechte geeft alle evenwichtstoestanden aan waar vaste stoffen en vloeistoffen tegelijkertijd kunnen voorkomen.

Verklaring van de proef van Tyndall

Men kan het ijsblok opvatten als een aantal zeer dunne horizontale lagen. De staaldraad drukt op de bovenste laag, en het ijs onder de staaldraad smelt bijgevolg. Bij het smelten van de volgende laag wordt er warmte onttrokken aan de vorige laag, zodat het water terug stolt². Dit proces gaat voort totdat de staaldraad uiteindelijk helemaal door het blok gezakt is.

5.2 Verdampen, koken en condenseren

5.2.1 Verdamping in de dampkring

Bij de verdamping in de dampkring spelen enkele belangrijke factoren een rol. De verdampingsnelheid zal groter zijn wanneer:

- de luchtverversing boven het vloeistofoppervlak groter is,
- het vloeistofoppervlak groter is;
- de temperatuur hoger is;
- de luchtdruk lager is;
- de stof vluchtiger is.

Alle moleculen in een vloeistof zijn voortdurend in beweging. Zijn ondervinden krachten, die de moleculen kunnen afremmen of in snelheid laten toenemen. Moleculen waarvan hun snelheid groot genoeg is, kunnen aan de vloeistof ontsnappen. Een aantal dampmoleculen zullen echter teruggekaatst worden in de vloeistof door andere damp- en lucht moleculen boven de vloeistof. Luchtverversing belet de moleculen om terug te keren. Een lagere druk houdt in dat het aantal moleculen boven het vloeistofoppervlak die de moleculen terugkaatsten, minder is. Moleculen kunnen enkel langs het oppervlak ontsnappen, en een groter oppervlak wil zeggen dat er meer moleculen tegelijkertijd kunnen ontsnappen. Een grotere temperatuur zal een groter aantal moleculen de vereiste ontsnappingsnelheid geven.

5.2.2 Verdamping in een afgesloten ruimte

Men neemt een lange, dunne glazen buis van ongeveer 1m, die bovenaan afgesloten is met een kraan met een plug. De plug wordt met vacuümvet ingewreven³. Men plaatst deze buis in een kwikbak, en sluit de buis op de luchtpomp aan en zuigt de lucht er uit. Het kwik stijgt tot op een hoogte van 76 cm. Dit is in feite een buis van Torricelli. De

²Het ijsblok zal niet meer stevig zijn nadat de staaldraad er door is gezakt. De kans is groot dat als het ijsblok breekt, het zal breken op de plaats waar de staaldraad door gezakt is.

³Aangezien bij deze proef er ether wordt gebruikt, die in de buis boven de met vacuümvet ingewreven plug zit, zal deze het vacuümvet langzaam oplossen. Men zal dus snel moeten werken om de buis luchtledig te houden.

kraan heeft een speciale vorm, die toelaat om een vloeistof druppel per druppel in de luchtledige ruimte te brengen.

Boven de kraan giet men nu een weinig ether. Men draait de kraan voorzichtig open, zodat een enkel druppeltje ether in de buis valt. Op slag daalt het kwikniveau: het kwik is verdampt en de etherdamp oefent nu een druk uit op de kwikkolom. Deze druk is gelijk aan de atmosferische druk, verminderd met de druk van de overblijvende kwikkolom.

Een tweede druppel laat het kwikniveau verder dalen, maar minder dan bij de eerste druppel. Men kan zo doorgaan, tot op een bepaald moment waar verder inbrengen van etherdruppels geen effect meer heeft. Het kwik blijft op een hoogte van ongeveer 32cm staan. De ruimte is verzadigd aan etherdamp, en elke druppel die nog bijgevoegd wordt zal als vloeistof boven het kwik blijven staan. De druk die de verzadigde damp uitoefent op het kwik is nu gelijk aan $76\text{cmHg} - 32\text{cmHg} = 44\text{cmHg}$.

Maximumdampdruk

De verdamping van een vloeistof in een afgesloten ruimte houdt op wanneer de dampdruk een bepaalde waarde bereikt. Deze verzadigingsdruk is kenmerkend voor het type stof en wordt de *maximumdampdruk* genoemd, voorgesteld door het symbool p_{max} .

Wanneer in een afgesloten ruimte een vloeistof en haar damp tesamen voorkomen, dan is de damp verzadigd en is de druk de maximumdampdruk. Indien de dampdruk lager is dan de maximumdampdruk, kan er geen vloeistof tegelijkertijd met damp in dezelfde ruimte aanwezig zijn. De druk van een damp kan, in normale omstandigheden, de maximumdampdruk dus niet overschrijden.

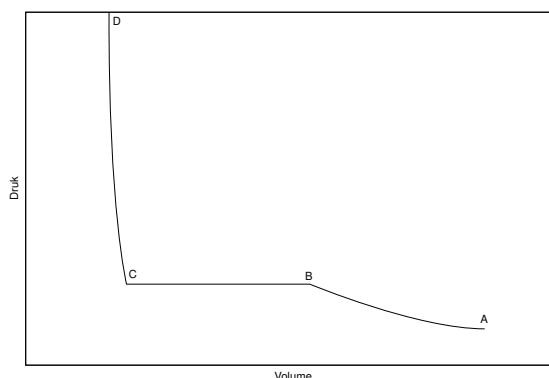
Onverzadigde damp

Als men de temperatuur constant houdt, kan de damp en/of de vloeistof zich in drie situaties bevinden. Bij een druk lager dan de maximumdampdruk is de damp onverzadigd en gedraagt zich als gas, en is dus de wet van Boyle-Mariotte geldig. Deze tak AB, is in de grafiek voorgesteld als hyperbool.

Verzadigde damp

Als de druk gelijk is aan de maximumdampdruk, is er verzadigde damp en vloeistof. Als men de buis schuin houdt, ziet men dat het verticale hoogteverschil gelijk blijft: het volume van de damp verkleint, terwijl de druk gelijk blijft. De druk van een verzadigde damp is dus onafhankelijk van het volume. Er zal wel condensatie optreden naarmate het volume verkleint. Deze tak is de horizontale rechte BC.

Als men de buis waar de dampdruk gelijk is aan de maximumdampdruk eventjes met een brandende lucifer verwarmt, merkt men onmiddellijk een drastische daling van het kwikniveau. De druk van een verzadigde damp is dus sterk afhankelijk van de temperatuur. Een temperatuurstijging houdt een stijging van de snelheid van de moleculen in, alsook een stijging van het aantal moleculen, aangezien de vloeistof ook verdampt. De druk stijgt dus kwadratisch.



Figuur 5.5: Isothermen

Vloeistof

Als de druk tenslotte hoger is dan de maximumdampdruk, dan is er enkel vloeistof. Deze is weinig samendrukbaar en is dus als de sterk stijgende lijn CD voorgesteld.

Opmerkingen

Indien de ethervloeistof niet opgevangen wordt in de holte van de buis moet men strikt genomen ook rekening houden met de supplementaire druk die deze uitoefent op het kwik:

$$p_{atm} = p_{Hg} + (p_{max})_{ether} + (p_{hydrostatisch})_{ether}$$

Niet alleen de ether, maar ook het kwik verdampt. Strikt genomen moet men dus ook met de maximumdampdruk van kwik rekening houden.

$$p_{atm} = p_{Hg} + (p_{max})_{ether} + (p_{hydrostatisch})_{ether} + (p_{max})_{Hg}$$

5.2.3 Wet van Dalton

Men neemt twee vaten, elk gevuld met een damp of gas dat zich onder een verschillende druk bevindt. Deze vaten zijn aan elkaar gekoppeld door een buis, voorzien van een kraantje. Als men deze kraan opendraait, zal het gas dat zich onder de grootste druk bevindt, gedeeltelijk naar het andere vat overvloeien.

Om de resulterende druk te berekenen, nemen we eerst een luchtledig vat met volume V_1 , waaraan een ander vat met volume V_2 , gevuld met een gas of damp dat zich onder een bepaalde druk p_2 bevindt, gekoppeld is. Men kan de wet van Boyle-Mariotte hierop toepassen om de resulterende druk te bepalen.

$$\begin{aligned}
 p_1 \cdot V_1 &= p'_1 \cdot (V_1 + V_2) \\
 \Leftrightarrow p'_1 &= \frac{p_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}
 \end{aligned}$$

Anderszijds kan men ook het luchtleedige vat opvullen met een gas en het andere vat luchtleedig maken. Het gas bevindt zich hier onder een druk p_1 . Na het openen van het kraantje zal de volgende gelijkheid de resulterende druk geven.

$$\begin{aligned}
 p_2 \cdot V_2 &= p'_2 \cdot (V_1 + V_2) \\
 \Leftrightarrow p'_2 &= \frac{p_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}
 \end{aligned}$$

Als men nu twee vaten neemt, elk gevuld met een gas onder verschillende druk, dan zal de resulterende druk gelijk zijn aan de som van de partiedrukken p_1 en p_2 .

$$\begin{aligned}
 p_{res} &= p'_1 + p'_2 \\
 &= \frac{p_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{p_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \\
 &= \frac{p_1 \cdot V_1 + p_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}
 \end{aligned}$$

In het algemeen kan men stellen dat de resulterende druk het volgende is.

$$p_{res} = \frac{\sum p_i \cdot V_i}{\sum V_i}$$

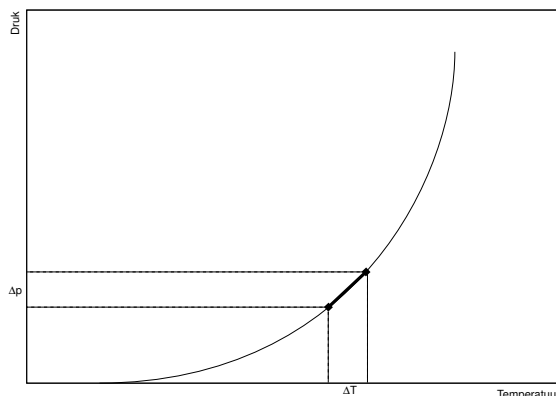
5.2.4 Koken

Om het kookverschijnsel te bestuderen, neemt men een glazen kolf, voorzien van een kookpuntverklikker en een dun buisje, om overvloedig stoom af te voeren.

Een kookpuntverklikker bestaat uit een dun J-vormig buisje waarvan het korte been gesloten is, en het lange been open. Het is gedeeltelijk gevuld met kwik, zodat het kwikniveau in het korte been boven het kwikniveau in het open, lange been staat. Boven de kwikdraad in het korte been bevindt zich lucht vrij water.

Als men het water in de kolf nu aan de kook brengt, zal men merken dat het kwikniveau van het lange been gelijk wordt aan het niveau in het korte been. Dit wil zeggen dat de druk boven het kwik in het korte been gelijk is aan de druk boven het kwik in het lange been. Boven het kwik in het korte been bevindt zich nu niet enkel water, maar ook waterdamp. De maximumdampdruk van water is dus nu gelijk aan de atmosferische druk.

Het koken van een zuivere vloeistof grijpt onder een bepaalde druk steeds plaats bij een bepaalde temperatuur. Deze is afhankelijk van de aard van de stof en wordt het



Figuur 5.6: Temperatuurstijging bij drukverandering

kookpunt genoemd. Als de druk gelijk is aan de atmosferische druk, spreekt men van het *normaal kookpunt*.

Merk op dat een vloeistof zal verdampen bij elke temperatuur, niet enkel de kooktemperatuur.

Invloed van de druk op het kookpunt

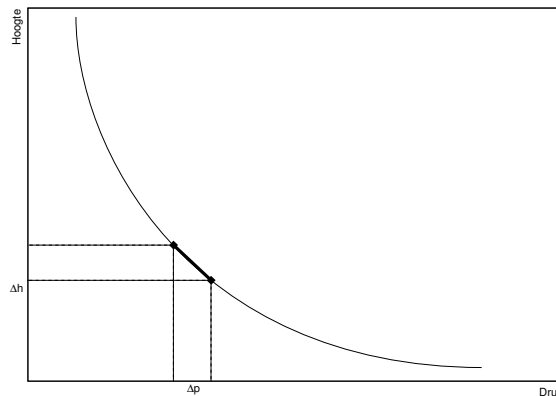
Aangezien een vloeistof slechts kookt wanneer de maximumdampdruk gelijk is aan de druk die aan het vloeistofoppervlak heerst, zal een stijging van de druk een stijging van de kooktemperatuur als gevolg hebben. Omgekeerd geldt ook: een daling van de druk aan het vloeistofoppervlak zal een verlaging van de kooktemperatuur als gevolg hebben.

Een toepassing op dit verschijnsel vindt men in de *hypsometrie*, ofwel *hoogtebepaling*. Een klein stuk van de kooklijn kan men interpreteren als rechte. Men bekomt dus dat

$$\begin{aligned} \Delta T_k &\sim \Delta p \\ \Leftrightarrow \frac{\Delta T_k}{\Delta p} &= C^{\text{te}} \\ &= 28 \cdot 10^{-5} \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Pa}} \quad (\star) \end{aligned}$$

Ook de hoogte is afhankelijk van de druk. Een klein deel van de hyperbool kan hier ook als rechte geïnterpreteerd worden. Men bekomt dus dat

$$\begin{aligned} \Delta h &\sim \Delta p \\ \Leftrightarrow \frac{\Delta h}{\Delta p} &= C^{\text{te}} \\ &= -0,08 \frac{\text{m}}{\text{Pa}} \quad (\star\star) \end{aligned}$$



Figuur 5.7: Drukdaling bij hoogteverandering

Als men de vergelijkingen (*) en (***) door elkaar deelt, bekomt men

$$\begin{aligned} \frac{(***)}{(*)} &= \frac{\Delta h}{\Delta p} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta T_k} = \frac{-0,08 \frac{\text{m}}{\text{Pa}}}{28 \cdot 10^{-5} \frac{^\circ\text{C}}{\text{Pa}}} \\ &\Leftrightarrow \frac{\Delta h}{\Delta T_k} = -285 \frac{\text{m}}{^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

Dit wil zeggen dat een stijging van 285m in hoogte een verlaging van het kookpunt met 1°C als gevolg heeft.

5.2.5 Condenseren van dampen

De condensatie van dampen kan op drie manieren gebeuren. Men kan om de beurt één toestandsfactor constant houden.

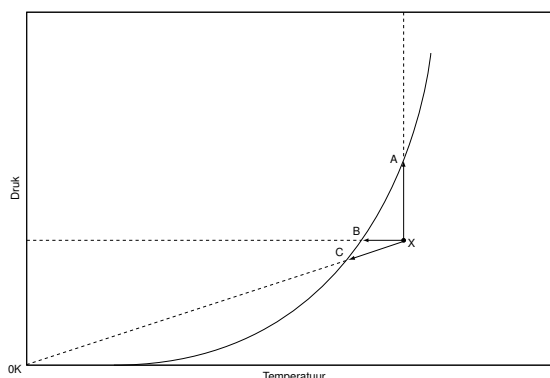
Bij constante temperatuur (isotherme condensatie) zal men de druk moeten opdrijven totdat de druk gelijk wordt aan de maximumdampdruk p_{max} . Men bekomt de verticale rechte XA.

Bij constante druk (isobare condensatie) zal men de temperatuur moeten laten dalen totdat deze gelijk wordt aan de kooktemperatuur. Men bekomt de horizontale rechte XB.

Bij constant volume (isochore condensatie) zal men de stof moeten afkoelen terwijl men de druk verlaagt. Men bekomt de schuine rechte XC.

Oververzadiging

Een condensatie kan alleen doorgaan wanneer er in de omgeving zogenaamde *condensatiekernen* zijn. Deze kunnen o.a. stofdeeltjes of ionen zijn. Indien deze niet aanwezig zijn, zal de damp niet condenseren, zelfs al is deze in de verzadigingstoestand.



Figuur 5.8: Condenseren van een damp

Distillatie

Twee luchtledige kolven zijn met elkaar verbonden en bevatten een weinig ether of alcohol. Eén van de kolven plaatst men in warm, de andere in lauw water. Men merkt op dat er steeds meer ether- of alcoholvloeistof zich in de kolf in het lauwe water verzamelt. Dit blijft doorgaan totdat alle vloeistof in deze kolf verzameld is.

De dampdruk in de warme kolf is groter dan deze in de koude. Er ontstaat dus een dampstroming, waardoor er steeds meer damp in de koude kolf terechtkomt. Hierdoor is de damp in de warme kolf niet meer verzadigd en verdampt de vloeistof verder, terwijl de damp in de koude kolf condenseert.

Dit wordt de *wet van Watt*, of ook nog de *wet van de koude wand* genoemd.

Een toepassing hierop is de *Liebigkoeler*. Hierbij wordt een kolf met het te destilleren mengsel verwarmd, waardoor er damp van één van de bestanddelen van het mengsel ontstaat, dat door een buis geleid en tenslotte in een ander recipiënt geleid wordt. Om deze buis zit een andere, grotere buis, waardoor een koelvloeistof geleid wordt, zodat de dampen in de kleinere buis condenseren.

5.2.6 Soortelijke verdampingswarmte

Proefondervindelijk kan men vaststellen dat de verdampingswarte afhankelijk is van de massa van de stof. Men kan dus zeggen dat

$$Q \sim m \quad \text{of} \quad \frac{Q}{m} = C^{\text{te}}$$

waarbij de constante nog afhankelijk is van de aard van de stof. Deze constante is de *soortelijke verdampingswarmte* of de *soortelijke condensatiewarmte* van een stof, voorgesteld door het symbool L_v .

$$Q = L_v \cdot m$$

De soortelijke verdampingswarmte wordt meestal gegeven in $\frac{\text{J}}{\text{kg}}$.

5.2.7 Uitwendige arbeid bij verdampen

Men neemt een cilindervormig vat, afgesloten met een beweegbare zuiger, waarvan het gewicht te verwaarlozen is. Onder de zuiger bevindt zich een vloeistof. Men verwarmt deze vloeistof op. Zolang de kooktemperatuur niet bereikt is, ontstaat er geen damp. Als de kooktemperatuur bereikt wordt, zal er damp gevormd worden, die de zuiger omhoog zal duwen. Hoe meer er verwarmd wordt, hoe meer de zuiger zal stijgen.

De toegevoerde warmte zal hier niet enkel dienen om de moleculen verder van elkaar te brengen (dus om de cohesieenergie te doen stijgen), maar ook om de zuiger omhoog te duwen. De verrichte arbeid is echter klein ten opzichte van de warmte die de cohesieenergie laat stijgen.

5.2.8 Onderscheid tussen gassen en dampen

Onder *gassen* verstaat men de stoffen die bij kamertemperatuur in de gastoestand voorkomen. *Dampen* worden stoffen genoemd die bij kamertemperatuur niet in gasvormige toestand voorkomen, maar die gemakkelijk in deze toestand te verkrijgen zijn.

Gassen zoals CO_2 , Cl_2 , NH_3 en C_2H_4 zijn gemakkelijk verkrijgbaar in vloeibare toestand. Een lichte drukstijging of temperatuurdaling is voldoende om de damp te laten condenseren. Deze gassen worden dan ook *condenseerbare gassen* genoemd. *Faraday* slaagde erin om Cl_2 en CO_2 vloeibaar te maken. Hiervoor bracht hij de uitgangsstoffen in het ene einde van een sterke gesloten glazen buis. Bij een temperatuurstijging kwamen de gassen vrij. Door de grote hoeveelheid gas die ontwikkeld werd, steeg de druk enorm, zodat de damp verzadigd werd. Het andere uiteinde werd ondergedompeld in een ijsbad, waardoor de verzadigde damp condenseerde.

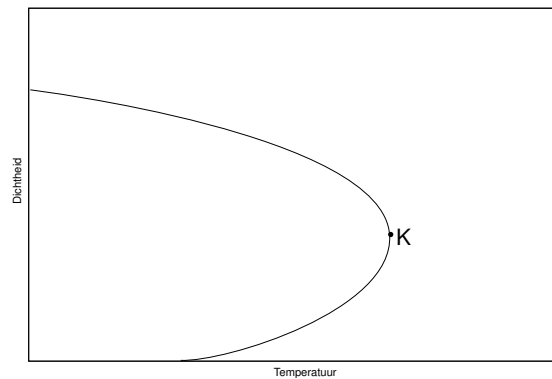
Het vloeibaar maken van CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 en dergelijke was echter niet mogelijk met deze methode. Men noemde deze gassen *permanente gassen*.

Kritische temperatuur

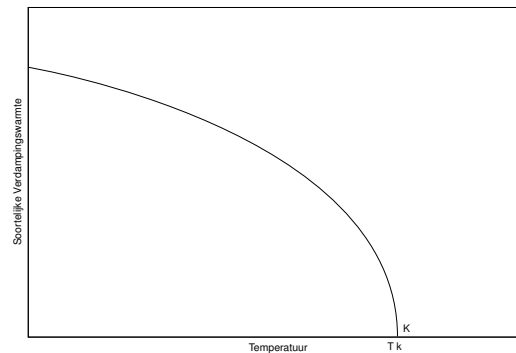
Men neemt een dikwandige glazen buis gevuld met vloeibaar CO_2 , met daarboven CO_2 -gas. Op kamertemperatuur kan men duidelijk de vloeistofmeniscus onderscheiden, doordat de dichtheden van de vloeistof en de damp sterk verschillend zijn. Er treedt lichtbreking op aan het vloeistofoppervlak.

Men brengt deze buis nu in een bekeerglas gevuld met water. Als men nu langzaam de temperatuur van dit water verhoogt, dan kan men zien dat de vloeistofmeniscus steeds moeilijker zichtbaar wordt, en bij 31°C verdwijnt deze volledig. Bij deze temperatuur hebben vloeibaar en dampvormig CO_2 dezelfde dichtheid. Als men de temperatuur nog meer opvoert, blijft de meniscus ontbreken.

Men laat de temperatuur nu dalen, door het warme water geleidelijk te vervangen door koud water. Bij een temperatuur van 31°C komt de meniscus langzaam terug te voorschijn.



Figuur 5.9: Dichtheid in functie van temperatuur



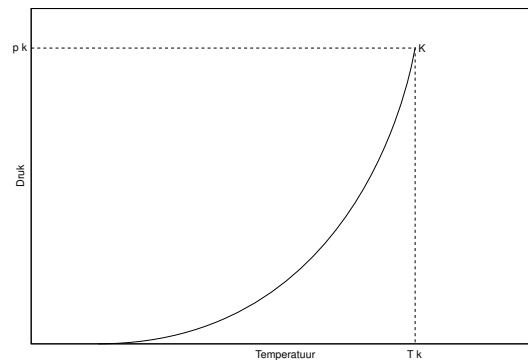
Figuur 5.10: Verandering van de soortelijke verdampingswarmte

De verwarming van een damp zorgt ervoor dat er meer vloeistofmoleculen in verzadigde damp overgaan, wat de dichtheid van deze damp doet stijgen. Anderszijds neemt de dichtheid van de vloeistof af bij een temperatuurstijging. In een afgesloten ruimte zal dus de dichtheid van een verzadigde damp blijven stijgen, en de dichtheid van de vloeistof blijven dalen, totdat deze dichtheden gelijk zijn. Deze temperatuur, die kenmerkend is voor de stof, wordt de *kritische temperatuur* genoemd.

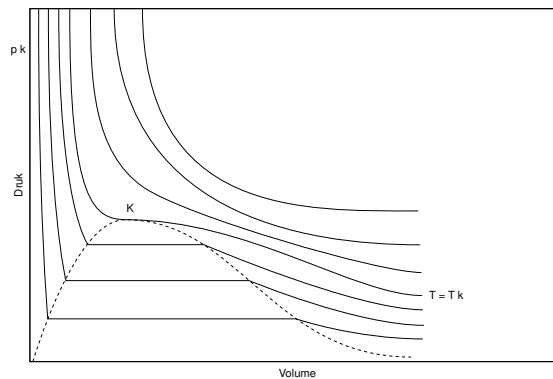
Bij deze temperatuur zijn vloeistof en verzadigde damp identiek. Een damp kan boven deze temperatuur niet vloeibaar gemaakt worden, onafhankelijk van de grootte van de druk. Bij de kritische temperatuur hoort ook een kritische druk en een kritische dichtheid.

Aangezien vloeistof en verzadigde damp bij deze temperatuur identiek zijn, zal de soortelijke verdampingswarmte voor de kritische temperatuur nul worden. Er is geen verandering van aggregatiestoestand meer bij deze temperatuur.

De dampdruklijn of kooklijn gaat niet voorbij de kritische temperatuur. De lijn stopt



Figuur 5.11: Kooklijn met kritisch punt K



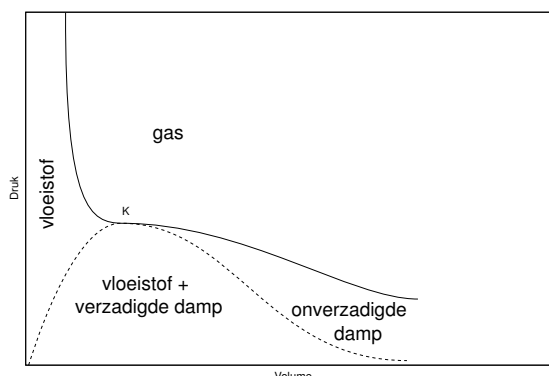
Figuur 5.12: Isothermen van Andrews

bij het *kritisch punt* K.

Isothermen van Andrews

CO_2 is een gas dat bij gewone druk en temperatuur merkbaar afwijkt van een ideaal gas, dat onderzocht werd door de Ier *Andrews*. Hierbij kwam hij tot een reeks isothermen die hieronder zijn weergegeven.

Uit de grafiek blijkt dat CO_2 zich op twee verschillende manieren kan gedragen, afhankelijk van de temperatuur. Voor een temperatuur lager dan de kritische temperatuur, verlopen de isothermen zoals die voor een damp: bij een volumevermindering stijgt de druk hyperbolisch (damptak), totdat deze een verzadigingstoestand bereikt. Daarna volgt de condensatie: de druk blijft gelijk (coëxistentietak). Deze tak eindigt wanneer de condensatie voltooid is, waarna een volumeverkleining een enorme drukstijging inhoudt (vloeistoftak): de stof is immers vloeibaar geworden.



Figuur 5.13: Isothermen van Andrews

Bij hogere temperaturen wordt de coëxistentietak steeds korter. Bij een temperatuur gelijk aan de kritische temperatuur is deze tak niets meer dan een buigpunt geworden. De klokvormige kromme, die de uiteinden van alle coëxistentietakken verbindt, noemt men de *grenslijn*.

Bij temperaturen hoger dan de kritische temperatuur is de vorm van de isothermen vrijwel dezelfde als die van ideale gassen. Bij een temperatuur niet ver boven de kritische temperatuur zal deze weliswaar nog een knik vertonen.

Men kan de grafiek nu onderverdelen in vier gebieden. Boven de isotherme die door het kritisch punt loopt, verkrijgt men het gasgebied. Links van de grenslijn bevindt zich het vloeistofgebied, rechts het dampgebied. Onder de grenslijn is er het gebied dat de vloeistof en de verzadigde damp voorstelt.

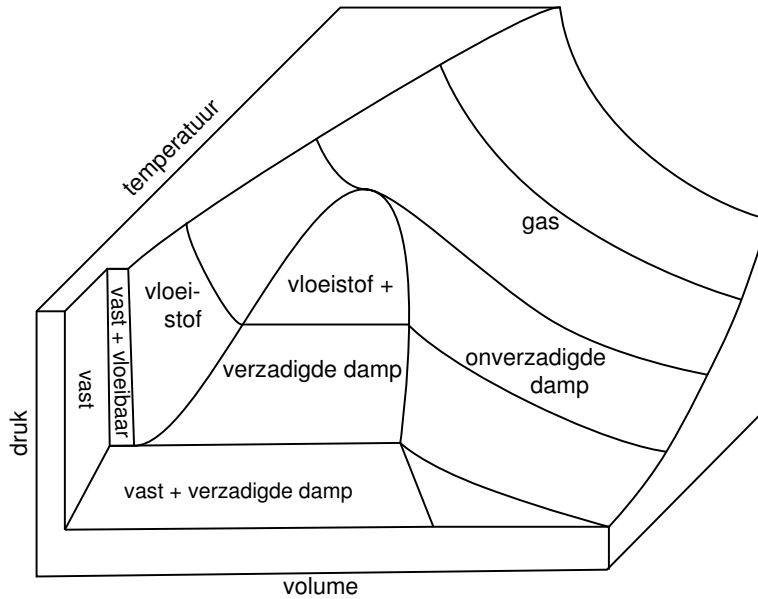
Toestandsoppervlak

Als men de drie toestandsfactoren p , V en T nu in één enkele grafiek combineert, bekomt men het *toestandsoppervlak* of *toestandsdiagram*.

Gasmodel van Van der Waals

Wanneer de temperatuur van een gas zich sterk boven de kritische temperatuur bevindt, dan geldt de formule van Clapeyron: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$. Als de temperatuur echter dichterbij de kritische temperatuur komt, voldoet deze formule niet meer. Deze formule geldt immers voor een ideaal gas, waarbij geen enkele molecule invloed heeft op andere moleculen, en dat deze geen afmetingen hebben, dat deze met andere woorden stoffelijke punten zijn.

Bij grote dichtheden zijn de afmetingen van de moleculen niet langer te verwaarlozen ten opzichte van het volume van het vat waarin deze zich bevinden. Het volume waarin een molecule zich kan bewegen is het volume van het vat, vermindert met het volume van de moleculen, *covolume* genaamd, voorgesteld door het symbool b . Men bekomt dus



Figuur 5.14: Toestandsoppervlak

$$p \cdot (V - b) = n \cdot R \cdot T$$

Bij grote dichtheden komen de moleculen zo dicht bij elkaar dat de onderlinge krachten tussen de moleculen, de cohesiekrachten, niet langer verwaarloosbaar zijn. Voor een molecule die zich in het inwendige van het vat bevindt, werken er krachten langs alle kanten, zodat de resulterende kracht gelijk is aan nul. Voor een molecule die zich bij de wand bevindt is de resulterende kracht echter niet gelijk aan nul, aangezien deze naar het inwendige van het vat wordt getrokken. De gemeten druk van het gas dient dus vermeerderd te worden met de *cohesiedruk*, die afhankelijk is van de dichtheid. Deze wordt best weergegeven door de uitdrukking $\frac{a}{V^2}$. De gaswet van Van der Waals wordt dus

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - b} \quad \text{of} \quad \boxed{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = n \cdot R \cdot T}$$

Cascademethode van Pictet

Het principe van de cascademethode van Pictet berust op de eigenschap dat een vloeistof dat verdampt zonder warmtetoever, in temperatuur daalt. Men laat daarom een vloeistof snel verdampen. In deze vloeistof zit een vat, waarin het gas aanwezig is dat men vloeibaar wil maken.

5.2.9 Temperatuurdaling door arbeidslevering bij gassen

Snelle compressie en expansie van een gas

Men neemt een dikwandige glazen buis die onderaan gesloten is, waarin men een propje schietkatoen legt. Als men de zuiger herhaaldelijk snel indrukt, dan zal het schietkatoen plots ontvlammen.

De botsingen van de moleculen tegen de wand zijn volkomen veerkrachtig, en gebeuren dus zonder energieverlies (als dit niet zo zijn zouden de moleculen steeds trager bewegen en zou het absolute nulpunt na enige tijd bereikt worden). Bij een botsing van een molecule tegen een stilstaande wand zal de molecule terugkeren met eenzelfde snelheid.

Dit is niet het geval indien de wand niet langer stilstaat maar beweegt. Bij sampenpersing beweegt de zuiger naar het gas toe, zodat de molecule met een grotere snelheid terugkeert. De gemiddelde snelheid van de moleculen in het gas stijgt, zodat de temperatuur van het gas ook stijgt.

Bij een snelle expansie, waarbij de zuiger snel van het gas verwijderd wordt, zullen de moleculen een snelheidsvermindering ondergaan wanneer deze tegen de zuiger aanbotsen, dit komt neer op een temperatuurdaling.

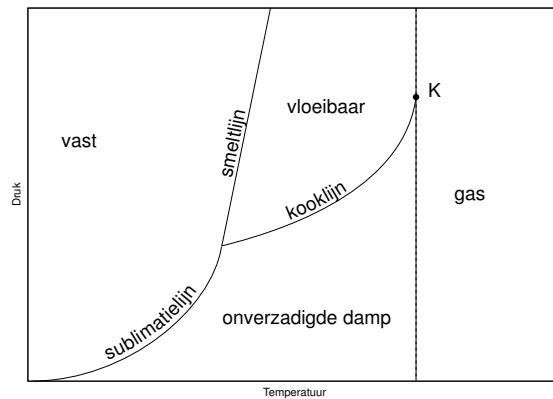
Om dit te demonstreren neemt men een glazen fles, afgesloten door een kraantje. Men vult deze met enkele druppels alcohol. Hierna zuigt men eerst wat lucht uit de fles en sluit de kraan. Men houdt dan een brandende lucifer boven het kraantje en opent dit, zodat de vlam er in gezogen wordt. Dit zorgt voor condensatiekernen in de fles, zodat er geen oververzadiging kan optreden. Daarna blaast men in de fles en sluit het kraantje, en wacht tot de temperatuur van de lucht in de fles gelijk wordt aan de begintemperatuur. Als men dan het kraantje opendraait, expandeert de ingesloten lucht, en condenseert de alcohol damp: men ziet een witte nevel.

Machine van Linde

Een toepassing van deze snelle expansie vindt men in de zogenaamde machine van Linde. Deze maakt het mogelijk om elk gas in vloeibare toestand te verkrijgen.

Het gas wordt eerst in een compressor geleid, waar het onder een druk van ongeveer 200 maal de atmosferische druk komt te staan. Van hieruit wordt het gas door een voorcoeling geleid (deze kan bijvoorbeeld vloeibaar N_2 of snelverdampende ammoniak zijn). Deze wordt dan verder door een lange spiraalvormige buis A naar het reservoir R geleid, waar er een druk heerst die 20 maal lager is. De temperatuur daalt hierdoor drastisch. Het afgekoelde gas stroomt dan terug door een buis B, die de aanvoerbuis A omringt, gestuurd. Dit zorgt voor een verdere afkoeling van het gas. Het gas stroomt dan terug naar de compressor, waarna de cyclus opnieuw kan beginnen. Als het gas uiteindelijk vloeibaar is geworden, kan men dit aftappen langs een kraantje in het reservoir.

Merk op dat de voorcoeling moet weggehaald worden, om een verwarming van het gas te voorkomen, indien de temperatuur van het gas reeds lager is dan de temperatuur van de voorcoeling.



Figuur 5.15: Toestandsdiagram

5.3 Sublimeren

5.3.1 Sublimatie in de dampkring

Men neemt een proefbuis, gevuld met jodumschilfers. Men verwarmt de onderkant van deze proefbuis door deze in kokend water te steken. Men merkt dat er zich violette dampen boven de schilfers vormen. Men kan ook vaststellen dat, bij het afkoelen van het geheel, er zich kristallen vormen op de wanden van de proefbuis. Het jodium is niet gesmolten, aangezien de smelttemperatuur niet bereikt werd.

5.3.2 Sublimatie in een afgesloten ruimte

Aangezien het sublimeren een grote analogie vertoont met het verdampen, kan men verwachten dat de sublimatie van een stof in een afgesloten ruimte zal stoppen wanneer de druk in deze ruimte een maximumwaarde bereikt. Deze maximumdampdruk hangt af van de temperatuur, en wordt in het (p,T) -diagram voorgesteld door de sublimatielijijn. Elk punt van deze lijn stelt een toestand voor waarbij vaste stof en verzadigde damp tegelijkertijd aanwezig zijn. Het gebied boven deze lijn stelt toestanden voor waarbij de stof uitsluitend in vaste toestand voorkomt. Het gebied onder deze lijn stelt toestanden voor waarbij de stof enkel in onverzadigde toestand voorkomt.

5.3.3 Tripelpunt

Bij steeds hogere temperaturen zal de dampdruk boven de vaste stof stijgen, tot bij een bepaalde temperatuur waarbij deze zal smelten. Men bereikt dus een evenwichtstoestand, waarbij eenzelfde stof in vaste, vloeibare en dampvormige toestand voorkomt. Dit punt, gekenmerkt door een unieke druk en temperatuur, wordt het *tripelpunt* genoemd. De kenmerkende druk wordt de *tripelpuntsdruk* genoemd, de kenmerkende temperatuur *tripelpuntstemperatuur*.

6 Hoofdwetten van de thermodynamica

6.1 Eerste thermodynamische hoofdwet

De eerste hoofdwet van de thermodynamica drukt het behoud van energie uit.

$$\Delta E_{th} + \Delta E_{coh} = (Q - Q') + (W - W')$$

Hierin is:

- ΔE_{th} de verandering van inwendige kinetische energie;
- ΔE_{coh} de verandering van inwendige potentiële energie;
- Q de toegevoerde warmte;
- Q' de afgevoerde warmte;
- W de ontvangene arbeid;
- W' de geleverde arbeid;

6.2 Tweede thermodynamische hoofdwet

Het is onmogelijk om warmte volledig om te zetten in arbeid. Er wordt steeds warmte aan de omgeving afgestaan. De tweede thermodynamische hoofdwet formuleert dit.

$$Q = W + Q'$$

6.3 Rendement van een machine

Onder *rendement* van een machine verstaat men de verhouding van de geleverde arbeid tot de toegevoerde warmte. Het rendement wordt voorgesteld door het symbool η (èta).

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

Aangezien $Q = W + Q'$ geldt dus ook dat

$$\eta = \frac{Q - Q'}{Q} \quad \text{of} \quad \eta = 1 - \frac{Q'}{Q}$$

Bijgevolg is het rendement steeds kleiner dan 1.

Lijst van figuren

2.1	Grafische voorstelling van de wet van Gay-Lussac	10
2.2	Grafische voorstelling van de wet van Boyle-Mariotte	11
2.3	Grafische voorstelling van de wet van Regnault	13
2.4	Grafische voorstelling van Gay-Lussac uitgedrukt in absolute temperatuur	15
2.5	Grafische voorstelling van Regnault uitgedrukt in absolute temperatuur .	16
3.1	Beweging van moleculen volgens diameter van bolvormig vat	19
3.2	Beweging van moleculen in bolvormig vat	20
4.1	Voorstelling van de methode van Joule	29
4.2	Verwarming bij constant volume	30
4.3	Verwarming bij constante druk	30
4.4	Uitwendige arbeid	31
5.1	Smelten en stollen van naftaline	34
5.2	Smelten en stollen van natriumthiosulfaat	34
5.3	Smeltlijn	37
5.4	Smeltlijn van water	37
5.5	Isothermen	40
5.6	Temperatuurstijging bij drukverandering	42
5.7	Drukdaling bij hoogteverandering	43
5.8	Condenseren van een damp	44
5.9	Dichtheid in functie van temperatuur	46
5.10	Verandering van de soortelijke verdampingswarmte	46
5.11	Kooklijn met kritisch punt K	47
5.12	Isothermen van Andrews	47
5.13	Isothermen van Andrews	48
5.14	Toestandsoppervlak	49
5.15	Toestandsdiagram	51