

TECHNISCHE HOGESCHOOL EINDHOVEN

Afdeling Algemene Wetenschappen

Onderafdeling der Wiskunde

Grondslagen van de  
**KLASSIEKE THERMODYNAMICA**

Naar het het College van

Prof. Dr. J.B. Alblas

Voorjaarssemester 1979

Syllabus verzorgd door

Dr.ir. A.A.F. van de Ven



Technische Hogeschool  
Eindhoven

Dictaatnummer 2.286  
Prijs f. 6,50

*Bibel Mg*

# Onderafdeling der Wiskunde en Informatica

## Aspecten van de continuummechanica

Onderdeel van Fysica 40 (W-IV)  
Prof.dr. J.B. Alblas

Deel 2  
Grondslagen van de

## Klassieke Thermodynamica

Syllabus verzorgd door  
Dr.ir. A.A.F. van de Ven

TECHNISCHE HOGESCHOOL EINDHOVEN

Onderafdeling der Wiskunde

GRONDSLAGEN THERMODYNAMICA,  
ELASTOSTATICA EN  
CONSTITUTIEVE VERGELIJKINGEN

Onderdeel van Fysica 40 (W-IV)

Prof.dr. J.B. Alblas

Deel 3

Grondslagen van de  
KLASSIEKE THERMODYNAMICA

Syllabus verzorgd door

Dr.ir. A.A.F. v.d. Ven

Voorjaarssemester 1979

<u>INHOUDSOPGAVE</u>	<u>pag.</u>
<u>HOOFDSTUK 1. BASISBEGRIPPEN</u>	1
<u>HOOFDSTUK 2. DE NULDE HOOFDWET VAN DE THERMODYNAMICA</u>	8
<u>HOOFDSTUK 3. DE EERSTE HOOFDWET</u>	13
<u>HOOFDSTUK 4. DE TWEEDE HOOFDWET</u>	
4.1. De entropie van een ideaal gas	26
4.2. Statistische betekenis van de entropie	33
4.3. Algemene existentie van de entropie in een evenwichtstoestand	36
4.4. Tweede hoofdwet voor irreversibele processen	44
4.5. Het Carnot-proces	55
<u>HOOFDSTUK 5. ENKELE MATHEMATISCHE HULPMIDDELEN IN DE KLASSIEKE THERMODYNAMICA</u>	
5.1. Consequenties van het theorema van Euler. Gibbs-Duhem-vergelijking	60
5.2. Enkele materiaalcoëfficiënten	62
5.3. Karakteristieke functies	64
5.4. Maxwell-relaties en de (-1)-regel	65
5.5. Evenwichtscondities en stabiliteitscriteria	68
<u>HOOFDSTUK 6. THERMODYNAMICA VAN HOMOGEEN VERVORMDE, LINEAIR ELASTISCHE LICHAMEN</u>	
6.1. Eerste en tweede hoofdwet voor elastische lichamen in een homogene toestand	77
6.2. Uniforme compressie	79
6.3. Uniforme rek	81
6.4. Uniforme afschuiving	84
6.5. Warmteontwikkeling bij elastische deformaties	86
<u>HOOFDSTUK 7. DE THERMODYNAMICA VAN NIET-HOMOGENE TOESTANDEN EN IRREVERSIBELE PROCESSEN</u>	
7.1. Inleiding	92
7.2. Homogene, irreversibele processen	92
7.3. Niet-homogene, reversibele processen	96
7.4. Het algemene proces	102

## Vervolg Inhoudsopgave

7.5. Constitutieve vergelijkingen	
7.5.1. Het niet-lineaire thermoelastische lichaam	103
7.5.2. Het isotrope, niet-lineaire elastische lichaam	109
7.5.3. Het lineair elastische lichaam	110
7.5.4. Het lineair thermoelastische lichaam	114
7.5.5. De visceuze vloeistof	117

## HOOFDSTUK 1. BASISBEGRIPPEN

We zullen in dit eerste hoofdstuk een aantal basisbegrippen definiëren, welke we in het verdere verloop van dit college regelmatig zullen gebruiken. Een (thermodynamisch) stelsel is een materieel stelsel, dat een begrensde deel van de ruimte bezet. Het systeem wordt begrensd door wanden, die het afgrenzen van de ruimte buiten het systeem, de omgeving. In het algemeen kunnen de wanden al dan niet massa, impuls, energie etc. uitwisselen met de omgeving. Zijn de wanden gefixeerd en ondoorlaatbaar, dan treden ze op als systeembependingen of "constraints" voor het systeem.

Belangrijker dan het systeem op zich, is de toestand waarin het systeem zich bevindt. In de meest algemene zin verstaan we onder het begrip toestand van het systeem het stelsel fysische parameters, waardoor het systeem op een bepaald ogenblik volledig wordt gekarakteriseerd.

Voor een willekeurig systeem wordt de toestand exact gekarakteriseerd door de positie en de snelheden van alle moleculen en verder door de velden die bestaan tussen de deeltjes. Het spreekt vanzelf dat deze parameters niet allemaal volledig zijn te bepalen en, bovendien, dat zo'n volledige kennis ook van geen enkel belang zal zijn. In een thermodynamisch systeem dat zich in een thermodynamische toestand bevindt, zijn de karakteriserende parameters, die welke overleven na middeling over de moleculen. In een gas bijvoorbeeld bewegen alle moleculen. Wat interessant is voor de thermodynamica is echter slechts de gemiddelde snelheid van de moleculen, alsmede de gemiddelde kinetische energie.

Het blijkt dat slechts relatief weinig fysische grootheden de middeling tot een macroscopische beschrijving overleven. Voorbeelden hiervan zijn: het volume, de druk, de deformaties, de spanningen, de temperatuur, de entropie, de aantallen gram moleculen van de verschillende componenten in een mengsel, de macroscopische electromagnetische velden, de elektrische ladings- en stroomdichtheid, de polarisatie en de magnetisatie. Al naar gelang het systeem kunnen we nu onderscheiden: een mechanisch systeem, een electrodynamisch systeem, een magneto-elastisch systeem etc.

In een thermodynamisch systeem zijn voornamelijk de volgende parameters van belang: volume, druk, spanning, deformatie, temperatuur, entropie en aantal gram moleculen (voor mengsels).

De fysische parameters zijn te verdelen in een tweetal groepen:

- i) De extensieve parameters, welke het systeem als geheel typeren. Zij zijn afhankelijk van de massa (of het aantal gram moleculen) van het systeem. Voorbeelden zijn: massa, volume, inwendige energie en entropie.

ii) De intensieve parameters, welke lokaal van karakter zijn. Deze zijn onafhankelijk van de grootte van het systeem. Voorbeelden hiervan zijn: druk, spanning, dichtheid en temperatuur.

De extensieve parameters kunnen ook per eenheid van massa worden gedefinieerd. Ze krijgen dan het voorvoegsel specifiek en worden in dit college aangeduid met kleine letters. Dus, bijvoorbeeld,  $U$  inwendige energie,  $u$  specifieke inwendige energie, met

$$U = \int_V \rho u \, dV .$$

Indien de fysische parameters niet van de positie in het systeem afhangen, dus over het gehele systeem dezelfde waarden hebben, spreken we van een homogene toestand of een homogeen systeem. De variabelen kunnen dan nog wel van de tijd afhangen. In een homogeen systeem zijn de extensieve parameters direct evenredig met de massa van het systeem. Maken we dus de massa van een systeem twee maal zo groot, zonder daarbij de intensieve parameters te veranderen, dan worden de extensieve parameters ook twee maal zo groot. Beschouwen we als een voorbeeld een zekere hoeveelheid gas met temperatuur  $T$  en druk  $p$ . Voegen we daaraan een zelfde hoeveelheid gas met gelijke  $p$  en  $T$  toe, dan is van het totale systeem de druk  $p$  en de temperatuur  $T$  gebleven, maar zijn het volume en de inwendige energie verdubbeld. We zullen daarom in het vervolg van dit college, zonder dat we dit steeds expliciet zullen vermelden, de extensieve parameters meestal betrekken op een eenheidsmassa.

De verschillende fysische parameters worden ook wel toestandsvariabelen genoemd. Niet alle toestandsvariabelen zijn onafhankelijk. Indien op de toestand een functie kan worden geconstrueerd van de toestandsvariabelen, dan noemen we deze functie een toestandsfunctie (of toestandsvergelijking). Met deze toestandsfunctie kunnen we de afhankelijke variabelen uitdrukken in de onafhankelijke. Laten we dit verduidelijken aan het voorbeeld van een ideaal gas. Hiervoor hebben we als toestandsvariabelen:

$$p, V, T \text{ en } U ,$$

en als toestandsfuncties (voor een eenheidsmassa)

$$pV = RT \text{ en } U = c_V T .$$

Beschouwen we nu  $p$  en  $T$  als onafhankelijke variabelen, dan kunnen we  $V$  en  $U$  hierin uitdrukken volgens

$$V = V(p, T) = \frac{RT}{p} \text{ en } U = U(T) = c_V T .$$

Het zal duidelijk zijn dat soms de rol van onafhankelijke en afhankelijke variabelen kan worden verwisseld. Zo kunnen we in het hierboven genoemde voorbeeld de rol van  $U$  en  $T$  verwisselen (of van  $V$  en  $p$ ). We krijgen dan:

$$T = T(U) = \frac{1}{c_V} U, \quad v = v(p, U) = \frac{RU}{c_V p}.$$

Van grote betekenis voor de (klassieke) thermodynamica is de zogenaamde evenwichtstoestand. Dit is een, niet noodzakelijk homogene, toestand, waarin onder gefixeerde constraints de toestandsvariabelen niet meer met de tijd veranderen. In de evenwichtstoestand moet aan een zekere betrekking tussen de toestandsvariabelen zijn voldaan: de evenwichtsrelatie.

Indien de toestand wél in de loop van de tijd verandert spreken we van een thermodynamisch proces of, kortweg, proces. We onderscheiden verschillende meer speciale processen, zoals:

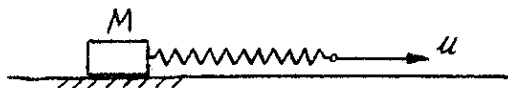
adiabatisch proces: dit is een proces, waarbij aan het systeem geen warmte wordt toe- of afgevoerd;

isotherm proces: een proces, waarbij de temperatuur van het systeem constant blijft;

isochoor proces: idem het volume;

isobaar proces: idem de druk.

In de klassieke thermodynamica wordt vaak gewerkt met begrippen als quasi-statische processen en omkeerbare of reversibele processen. Een quasi-statisch proces is in feite een abstractie van een reëel fysisch proces. We verstaan hieronder: een oneindig langzaam verlopend proces, bestaande uit opeenvolgende evenwichtstoestanden waarbij de constraints steeds infinitesimaal kleine veranderingen ondergaan. We noemen een proces omkeerbaar of reversibel, indien het quasi-statisch verloopt waarbij de richting van elke stap kan worden omgekeerd zonder dat hierbij hysteresis optreedt, dat wil zeggen dat de toestandsvariabelen precies hetzelfde pad héén en terug volgen. Dit laatste is bijvoorbeeld niet meer het geval indien er wrijving optreedt, zoals uit het volgende voorbeeld blijkt:



Aan een op een horizontaal vlak liggend massapunt  $M$  is een veer verbonden. Het vrije einde van de veer wordt zeer langzaam over een afstand  $u$  naar rechts bewogen. Bij voldoende grote  $u$  zal  $M$  dan ook naar rechts bewegen. Vervolgens



wordt het eindpunt van de veer wederom zeer langzaam over dezelfde afstand u naar links bewogen, zodat dan ook M naar links gaat. Indien er nu tussen M en het vlak wrijving is, zien we dat M niet in zijn oorspronkelijke stand is teruggekeerd: het proces is dus irreversibel (niet-omkeerbaar). Alleen als er geen wrijving is, keert M in zijn beginstand terug en is het proces reversibel.

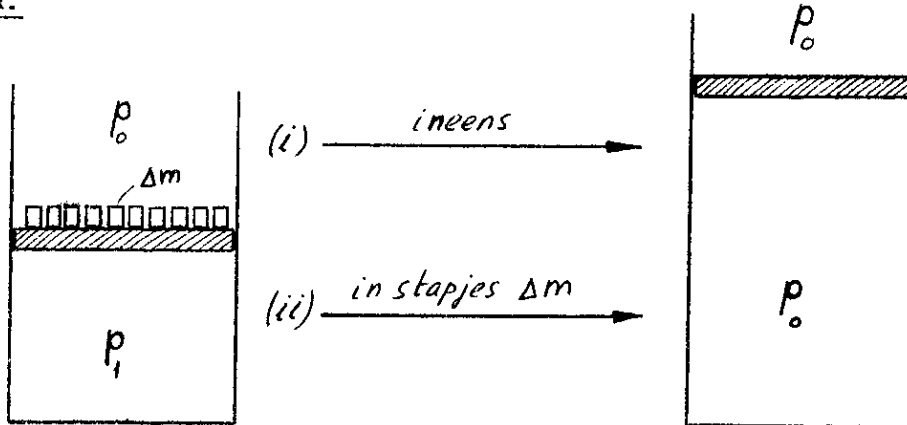
Andere voorbeelden van hysteresis-verschijnselen zijn:

- i) De hysteresis bij een magnetisatie-proces.
- ii) De hysteresis bij plastische deformaties.
- iii) De inwendige dissipatie bij visceuze stoffen.

Bij al deze verschijnselen treedt energieverlies op; we spreken dan van dissipatie. Het zal duidelijk zijn dat in elk reëel proces dissipatie optreedt. Omkeerbare processen zijn dus in feite gedachtenexperimenten, welke technisch alleen bij benadering zijn te realiseren.

We zullen dit alles toelichten aan het volgende voorbeeld:

Voorbeeld.



In een verticaal geplaatste cylinder, welke aan de bovenkant open is en in contact met de omgeving waar een constante druk  $p_0$  heerst, zit onder een massaloze, beweegbare zuiger een hoeveelheid gas. Op de zuiger liggen een hoeveelheid gewichtjes met massa  $\Delta m$ , die het gas onder de zuiger samendrukken tot een druk  $p_1$  ( $p_1 > p_0$ ). We gaan nu de gewichtjes op twee manieren wegnemen, waarbij we voorlopig aannemen dat de zuiger zonder wrijving kan bewegen:

- i) We nemen alle gewichtjes in een keer weg. De zuiger schiet dan naar boven en zal na verloop van tijd tot rust komen in een stand waarbij onder de zuiger ook een druk  $p_0$  heerst. Dit proces is met grote snelheid doorlopen en is dus duidelijk niet quasi-statisch. Het is dus ook niet rever-

sibel. Er is ook inderdaad dissipatie opgetreden, immers: op het moment dat de zuiger voor het eerst door zijn uiteindelijke evenwichtstoestand gaat, heeft hij nog een eindige snelheid en heeft ook het gas nog een, macroscopische, beweging. Indien er in het gas nu geen interne dissipatie zou zijn, zou deze beweging tot in het oneindige voortduren. We weten echter dat dit in de praktijk niet gebeurt; de beweging dempt uit tgv. de inwendige dissipatie in het gas. Er treedt dus energieverlies of dissipatie op (bewegingsenergie wordt omgezet in warmte).

- ii) We nemen de belasting op de zuiger in kleine (infinitesimale) stapjes  $\Delta m$  weg. Het systeem gaat dus steeds naar een nieuwe, maar zeer naburige evenwichtstoestand waarbij de druk in het gas steeds een klein beetje afneemt. Dit proces verloopt dus wel quasi-statisch. Verder is het zo, dat als we weer een gewichtje  $\Delta m$  terug leggen, de zuiger weer exact in de vorige evenwichtstoestand terug keert. Het proces is dus ook reversibel. We noemen het proces ii) een "ersatz-proces" voor i). Het is dikwijls mogelijk een niet-omkeerbaar proces door een omkeerbaar "ersatz-proces" te vervangen.

We hebben tot nu toe wrijving tussen de zuiger en de cylinderwand uitgesloten. Brengen we deze wél in rekening, dan blijft proces ii) wel quasi-statisch, maar wordt irreversibel. Immers, bij het terugzetten van  $\Delta m$  keert de zuiger nu niet meer precies in de vorige evenwichtsstand terug; er is energieverlies door wrijving.

Samenvattend kunnen we dus twee redenen voor irreversibiliteit opgeven:

- i) het proces verloopt quasi-statisch; er is bewegings- (kinetische) energie, welke wordt gedissipeerd in warmte.  
ii) er treden hysteresis-verschijnselen op.

In de klassieke thermodynamica houdt men zich bezig met homogene evenwichtstoestanden. Deze worden getypeerd door een serie getalwaarden voor de toestandvariabelen. Om deze waarden te kunnen bepalen, is het noodzakelijk om de mogelijke evenwichtstoestanden door een quasi-statisch proces te verbinden. Daarbij worden kleine veranderingen aan het evenwicht aangebracht, waardoor telkens nieuwe evenwichtstoestanden ontstaan. Ook worden wel evenwichtstoestanden, welke door een niet-omkeerbaar proces zijn verbonden, met elkaar vergeleken. Doch in dat geval worden alleen de eindtoestanden beschouwd en niet de veranderingen tijdens het proces. Dit laatste gebeurt wel in de moderne niet-reversibele thermodynamica. Hierin worden niet-omkeerbare processen bestudeerd, welke ook dissipatie toelaten.

De reden dat de klassieke thermodynamica evenwichtstoestanden alleen door reversibele processen verbindt, kunnen we weer toelichten aan het hiervoor al besproken voorbeeld. Stel dat het gas onder de zuiger in de begintoestand een druk  $p_1$ , een volume  $V_1$  en een temperatuur  $T_1$  heeft. Ten gevolge van het in een keer wegnemen van alle gewichten, ontstaat er een niet-omkeerbaar proces, waarbij het gas ook macroscopisch in beweging raakt. Er treden in het gas druk- en schokgolven op. De druk en de temperatuur zijn dan niet meer homogeen (verschillen van plaats tot plaats) en de wetten van de klassieke thermodynamica mogen dan niet meer worden toegepast. Na verloop van tijd zal deze beweging zijn uitgedempt en is een nieuwe homogene evenwichtstoestand ontstaan. De druk is dan  $p_0$ , het volume is toegenomen tot  $V_2$  en de temperatuur is  $T_2$ . In deze nieuwe toestand zijn de wetten van de klassieke thermodynamica weer wel toe te passen en hiermee zijn dan de waarden van  $V_2$  en  $T_2$  te bepalen. We kunnen het proces ook volgens ii) laten verlopen. In dat geval hebben we op ieder moment een homogene evenwichtstoestand en dan kunnen we het gehele verloop van het proces wel met behulp van de wetten van de klassieke thermodynamica beschrijven.

We besluiten dit hoofdstuk met een korte beschouwing over een zeer belangrijke grootheid in de thermodynamica: de inwendige energie. Dit is het totaal aan energie afkomstig van de warmtebeweging van de moleculen. Voor een nadere definitie moeten we onderscheid maken tussen de macroscopische en de microscopische beweging van een systeem.

Beschouwen we als voorbeeld een reservoir met een gas dat macroscopisch in rust is. Uit de totale hoeveelheid gas nemen we een deelverzameling van  $N$  ( $N \gg 1$ ) moleculen. Elk molecuul heeft een massa  $m$  en het  $k^e$  molecuul ( $k = 1, 2, \dots, N$ ) heeft een snelheid  $\underline{v}^{(k)}$ . We definiëren de gemiddelde snelheid van deze deelverzameling door

$$\underline{v}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \underline{v}^{(k)},$$

terwijl we dan voor de kinetische energie ervan kunnen schrijven

$$\sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m (\underline{v}^{(k)}, \underline{v}^{(k)}) = \frac{1}{2} M (\underline{v}_0, \underline{v}_0) + \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m [(\underline{v}^{(k)} - \underline{v}_0), (\underline{v}^{(k)} - \underline{v}_0)],$$

met

$$M = Nm.$$

We noemen de bijdrage

$$\frac{1}{2} M (\underline{v}_0, \underline{v}_0) = K,$$

de macroscopische kinetische energie.

We zeggen nu dat het systeem macroscopisch in rust is, als voor elke willekeurige deelverzameling van  $N$  ( $N \gg 1$ ) moleculen uit het totale systeem, geldt dat de gemiddelde snelheid  $\underline{v}_0$  gelijk aan nul is. In dat geval is ook de macroscopische kinetische energie gelijk aan nul. Er blijft dan alleen de microscopische kinetische energie over, welke in rekening wordt gebracht bij de inwendige energie  $U$ . Bij het model van een ideaal gas, waarbij er geen interacties (aantrekkingen) tussen de moleculen zijn, vormt de microscopische of warmtebeweging van de moleculen de totale  $U$ . Bij andere stoffen moet ook de interactie-energie tussen de moleculen in de  $U$  in rekening worden gebracht.

#### Vragen

1. Geef de definities van de volgende begrippen:

extensieve parameter, intensieve parameter, homogeen, evenwichtstoestand, quasi-statisch proces, adiabatisch-, isotherm-, isochoor en isobaar proces, reversibel- en irreversibel proces, hysteresis, dissipatie.

2. Geef aan welke van de volgende variabelen intensief dan wel extensief zijn:

druk, spanning, volume, rek, deformatie, temperatuur, inwendige energie, dichtheid, aantal grammoleculen.

3. Beschouw de volgende stoffen (zie deel 1, H. 2)

- i) incompressibele ideale vloeistof,
- ii) incompressibele visceuze vloeistof,
- iii) lineair thermoelastisch lichaam.

Geef alle toestandsvariabelen, maak een onderscheid tussen onafhankelijke en afhankelijke variabelen en geef de toestandsfunctie(s).

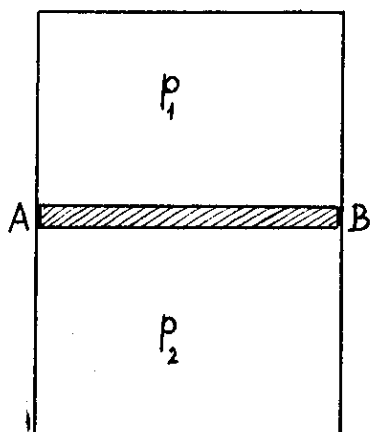
4. Is een omkeerbaar proces altijd quasi-statisch?

Is een quasi-statisch proces altijd omkeerbaar?

## HOOFDSTUK 2. DE NULDE HOOFDWET VAN DE THERMODYNAMICA

Een thermodynamisch systeem kan bestaan uit één, twee of meer lichamen. We zeggen dat twee lichamen in contact met elkaar zijn, indien ze een of meer gemeenschappelijke wanden bezitten. Via deze gemeenschappelijke wanden, die als constraints optreden, kunnen de lichamen in principe massa, impuls en/of energie uitwisselen.

Beschouwen we als voorbeeld van een systeem van twee lichamen de hiernaast getekende cylinder, welke twee gassen bevat, die gescheiden zijn door een ondoorlaatbare zuiger AB. Indien AB vast is, is beweging onmogelijk en vindt er geen uitwisseling van mechanische arbeid plaats. Laten we echter AB los en nemen we aan dat de drukken in de twee gassen ongelijk zijn, dan zal de zuiger wel gaan bewegen. Het systeem stelt zich dan op een nieuwe evenwichtstoestand in, waarin de krachten op AB van boven en onder de zuiger gelijk zijn. Er heeft dan wel uitwisseling van mechanische arbeid plaats gevonden.



We kunnen ons ook wanden indenken, die thermisch contact mogelijk maken. In dat geval hoeft AB niet te bewegen, maar is hij doorlaatbaar voor warmte. We veronderstellen weer eerst de zuiger ondoorlaatbaar (geïsoleerd) en nemen aan dat de beide gassen elk afzonderlijk in evenwicht zijn. Maken we nu AB doorlaatbaar voor warmte, dan zal er een nieuwe evenwichtstoestand ontstaan. In dat geval gaat er door AB warmte stromen, net zo lang totdat de nieuwe evenwichtstoestand is bereikt, waarna de warmtestroom ophoudt. We kunnen ons ook systemen van meerdere, bijv. drie, lichamen, indenken, welke alle in thermisch contact met elkaar zijn. In een dergelijk systeem zal dan een toestand van thermisch evenwicht optreden. Voor een dergelijk systeem postuleren we nu de Nulde Hoofdwet van de Thermodynamica, in de volgende vorm:

Indien twee lichamen elk afzonderlijk in thermisch evenwicht zijn met een derde lichaam, zijn ze ook met elkaar in thermisch evenwicht.

Uit dit postulaat kunnen we formeel het bestaan van de (zgn. empirische) temperatuur afleiden. We zullen bewijzen dat evenwicht wordt bereikt als de temperaturen van de afzonderlijke lichamen gelijk zijn geworden.

Het formele bewijs hiervoor verloopt als volgt. Stel we hebben drie lichamen: I, II en III, welke elk worden gekarakteriseerd door een set van  $n$  parameters. Stel dat de parameters voor lichaam I zijn:  $q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}$  (denk hierbij, bijv. voor een gas, aan  $q_1 = p, q_2 = V$ ). Deze parameters zijn onafhankelijk van elkaar en de evenwichtstoestand van I wordt eenduidig door de waarden van deze parameters bepaald (de parameters  $q_k$  worden ook wel coördinaten genoemd). Analoog geven we de parameters van II en III aan met  $q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}$  resp.  $q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}$ .

Laat I in thermisch contact zijn met III. We veronderstellen nu het bestaan van een evenwichtsrelatie tussen de parameters van I en III van de vorm:

$$(1) \quad f_{13}(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = 0,$$

welke een verband aangeeft tussen de parameters van I en III in de thermische evenwichtstoestand. We laten deze relatie hier verder ongespecificeerd (voor twee ideale gassen kunt U bijvoorbeeld denken aan een relatie van de vorm:  $p^{(1)} V^{(1)} - p^{(3)} V^{(3)} = 0$ ).

Aangezien ook II in thermisch evenwicht met III is, geldt analoog

$$(2) \quad f_{23}(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}; q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = 0.$$

Zowel uit (1) als uit (2) kunnen we, bijv.,  $q_1^{(3)}$  oplossen. We vinden dan achtereenvolgens

$$(3) \quad q_1^{(3)} = g_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}),$$

en

$$(4) \quad q_1^{(3)} = g_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}).$$

Gelijkstellen van (3) en (4) leidt tot de relatie

$$(5) \quad g_{12} := g_1(\dots) - g_2(\dots) = g_{12}(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = 0$$

ook weer geldend in de evenwichtstoestand.

Op grond van de nulde hoofdwet is er nu ook thermisch evenwicht tussen I en II; d.w.z. er bestaat ook een relatie van de vorm

$$(6) \quad f_{12}(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}) = 0 .$$

Aangezien de relaties (5) en (6) dezelfde evenwichtstoestand beschrijven, moeten ze identiek zijn. Dit houdt dus in dat de functie  $g_{12}(\cdot)$  uit (5) niet meer van  $q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}$  mag afhangen en dit betekent op zijn beurt weer dat er functies:

$$G_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}) \quad \text{en} \quad G_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)})$$

moeten bestaan, zodanig dat

$$(7) \quad g_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) - g_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = \\ = G_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}) - G_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}) = 0 .$$

Uiteraard volgt uit (7) niet dat  $G_1$  en  $G_2$  identiek moeten zijn met  $g_1$  en  $g_2$ . Er kunnen immers nog relaties bestaan als

$$g_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = F(q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) G_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}) + \\ + H(q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) ,$$

(8) en

$$g_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}; q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = F(q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) G_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}) + \\ + H(q_2^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) .$$

Aangezien in het bovenstaande verhaal de volgorde 1,2,3 volledig willekeurig was, moeten er naast (7) ook nog bestaan de relaties:

$$(9) \quad G_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}) - G_3(q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = 0 , \\ G_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}) - G_3(q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = 0 .$$

Dit betekent dat er een universele functie  $\theta$  van de onafhankelijke parameters bestaat, die gelijk is voor elk lichaam, volgens

$$(10) \quad G_1(q_1^{(1)}, \dots, q_{n_1}^{(1)}) = G_2(q_1^{(2)}, \dots, q_{n_2}^{(2)}) = G_3(q_1^{(3)}, \dots, q_{n_3}^{(3)}) = \theta .$$

Deze grootheid  $\theta$  noemen we de empirische temperatuur.

We hebben hiermee dus bewezen dat bij thermisch evenwicht tussen twee of meer lichamen de empirische temperaturen van die lichamen gelijk zijn.

Om de temperatuur te kunnen meten, brengen we een lichaam in contact met een thermometer. Deze is geijkt en kent aan de empirische temperatuur een bepaalde numerieke waarde toe, afhankelijk van de gebruikte temperatuurschaal.

Nemen we als thermometer een zeer verdund gas, dat als een ideaal gas kan worden beschouwd, dan geldt

$$pV = mRT ,$$

of

$$(11) \quad T = \frac{pV}{mR} .$$

We vinden de waarde van de temperatuur dus door het meten van  $(pV/mR)$ , nadat we het gas in thermisch contact hebben gebracht met het lichaam. Deze temperatuur  $T$  noemen we de absolute temperatuur, welke wordt aangegeven in  $^{\circ}\text{K}$  (graden Kelvin).

De absolute temperatuur van smeltend ijs is  $273,14^{\circ}\text{K}$ . Deze waarde vormt een ijkpunt voor de absolute temperatuurschaal.

### Vragen

1. Stel I, II en III zijn gassen met parameters  $p^{(1)}, V^{(1)}$ ;  $p^{(2)}, V^{(2)}$  en  $p^{(3)}, V^{(3)}$ , resp. Voor thermisch evenwicht tussen I en III moet voldaan zijn aan:

$$p^{(1)}V^{(1)} - nbp^{(1)} - p^{(3)}V^{(3)} = 0 ,$$

en tussen II en III aan:

$$p^{(2)}V^{(2)} - p^{(3)}V^{(3)} + \frac{nBp^{(3)}V^{(3)}}{V^{(2)}} = 0 .$$

Hierin zijn  $n$ ,  $b$  en  $B$  constanten.

- i) Loop voor dit voorbeeld het voorafgaande bewijs na.
  - ii) Bepaal de drie functies  $G_1$ ,  $G_2$  en  $G_3$ , welke gelijk zijn aan de empirische temperatuur  $\theta$ .
  - iii) Hoe luidt de evenwichtsrelatie tussen I en II.
2. Stel I, II en III hebben als parameters

$$\text{I: } (p^{(1)}, V^{(1)}); \text{ II: } (p^{(2)}, V^{(2)}); \text{ III: } (\sigma, \epsilon) .$$

Laat voor thermisch evenwicht tussen I en III gelden



$$\alpha E p^{(1)} v^{(1)} - m_1 R E \epsilon + (1 - 2\nu) m_1 R \sigma = 0 ,$$

en tussen II en III:

$$\alpha E (p^{(2)} v^{(2)^2} + a) (v^{(2)} - b) - m_2 R E v^{(2)^2} \epsilon + (1 - 2\nu) m_2 R v^{(2)^2} \sigma = 0 .$$

Hierin zijn  $m_1$ ,  $R$ ,  $m_2$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$ ,  $\nu$  en  $E$  constanten.

i) en ii) als bij 1.

iii) Neem de empirische temperatuur  $\theta$  gelijk aan de absolute temperatuur  $T$  en ga na of  $U$  de dan verkregen relaties kunt interpreteren als constitutieve vergelijkingen zoals die zijn besproken in deel I, H. 2.

#### Antwoorden

$$1. \text{ ii) } G_1 = p^{(1)} (v^{(1)} - nb) ; G_2 = \frac{p^{(2)} v^{(2)}}{1 - nB/v^{(2)}} ; G_3 = p^{(3)} v^{(3)} .$$

$$\text{iii) } p^{(1)} (v^{(1)} - nb) = \frac{p^{(2)} v^{(2)}}{1 - nB/v^{(2)}} .$$

$$2. \text{ ii) } G_1 = \frac{p^{(1)} v^{(1)}}{m_1 R} ; G_2 = \frac{1}{m_2 R} (p^{(2)} + \frac{a}{v^{(2)^2}} (v^{(2)} - b)) ;$$

$$G_3 = \frac{1}{\alpha} (\epsilon - \frac{(1 - 2\nu)}{E} \sigma) .$$

#### Literatuur

M.W. Zemanski, Heat and Thermodynamics: Hoofdstuk 1.

### HOOFDSTUK 3. DE EERSTE HOOFDWET

In dit hoofdstuk zullen we de algemene formulering geven van de eerste hoofdwet van de thermodynamica. Deze wet moet worden gezien als een postulaat. Ze leert dat warmte een vorm van energie is en dat de totale energie van een afgesloten systeem niet verloren kan gaan: de wet van het behoud van arbeidsvermogen. We hebben deze wet in § 1.4, deel I, reeds leren kennen in de volgende vorm

$$(1) \quad \dot{K} + \dot{U} = P + \Phi ,$$

waarin

K: de, macroscopische, kinetische energie,

U: de inwendige energie,

P: de per seconde door de uitwendige krachten op het systeem verrichte arbeid,

$\Phi$ : de per seconde aan het systeem toegevoerde warmte.

We hebben in deel I ook gezien, dat we (1) door invoering van de grootheid  $\Sigma$ , gedefinieerd door

$$(2) \quad \Sigma = \int_V t_{ij} v_{i,j} dV ,$$

konden splitsen in een zogenaamd mechanisch stuk:

$$(3) \quad \dot{K} + \Sigma = P ,$$

en een thermisch stuk:

$$(4) \quad \dot{U} - \Sigma = \Phi .$$

Uit (3) volgt dat in het algemeen P en  $\Sigma$  niet gelijk zijn. Bedenk hierbij dat P afkomstig is van de uitwendige krachten (de van buiten op het systeem werkende krachten), terwijl de in de definitie (2) voorkomende  $t_{ij}$ 's de spanningen ("krachten") in het systeem zijn.

In de klassieke thermodynamica houdt men zich echter uitsluitend bezig met homogene evenwichtstoestanden. In dat geval is K, en dus ook de verandering  $\dot{K}$ , gelijk aan nul. In een evenwichtstoestand geldt dus wel

$$(5) \quad \Sigma = P ,$$

waarmee (4) wordt

$$(6) \quad \dot{U} = P + \Phi .$$

Dat (5) in een evenwichtstoestand moet gelden is logisch, omdat in evenwicht de inwendige en uitwendige krachten aan elkaar gelijk moeten zijn.

Voor meer geavanceerde berekeningen, in de moderne thermodynamica, is de algemene (exacte) vorm

$$(7) \quad \dot{U} = \Sigma + \Phi ,$$

meer geschikt. Deze wordt dan meestal gebruikt in de locale vorm (zie deel I, verg. (40))

$$(8) \quad \rho \dot{u} = t_{ij} v_{i,j} + \rho r - h_{i,i} .$$

We beperken ons nu verder tot homogene toestanden. In dat geval kan (2) worden uitgewerkt tot

$$(9) \quad \Sigma = \int_V t_{ij} v_{i,j} dV = V t_{ij} v_{i,j} .$$

We voeren in de hydrostatische druk  $p$  door

$$(10) \quad p := - \frac{1}{3} t_{kk} ,$$

en de deviatorische spanningen  $t'_{ij}$  door

$$(11) \quad t'_{ij} = t_{ij} + p \delta_{ij} .$$

Merk op dat

$$(12) \quad t'_{kk} = 0 .$$

Hiermee kunnen we (9) herschrijven tot

$$(13) \quad \Sigma = V(t'_{ij} v_{i,j} - p \delta_{ij} v_{i,j}) = V t'_{ij} v_{i,j} - p V v_{i,i} .$$

Aangezien, volgens (12),

$$(14) \quad t'_{ij} v_{k,k} \delta_{ij} = t'_{ii} v_{k,k} = 0 ,$$

kan de eerste term van het rechterlid van (13) ook worden geschreven als

$$(15) \quad V t'_{ij} v_{i,j} = V t'_{ij} v'_{i,j} ,$$

met

$$(16) \quad v'_{i,j} = v_{i,j} - \frac{1}{3} v_{k,k} \delta_{ij} .$$

Uit de locale balanswet voor de massa (deel I, verg. (18)) volgt

$$(17) \quad v_{i,i} = - \frac{\dot{\rho}}{\rho} .$$

De totale massa  $m$  van een homogeen systeem is

$$m = \rho V ,$$

en aangezien deze constant is, moet gelden

$$(18) \quad \dot{m} = \dot{\rho}V + \rho\dot{V} = 0 ,$$

waarmee (17) verder kan worden uitgewerkt tot:

$$(19) \quad v_{i,i} = - \frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{\dot{V}}{V} .$$

Substitutie van (19) in (13) geeft

$$(20) \quad \Sigma = -p\dot{V} + vt'_{ij} v_{i,j} ,$$

en hiermee gaat (7) over in

$$(21) \quad \dot{U} = -p\dot{V} + vt'_{ij} v_{i,j} + \Phi .$$

We wijzen er nogmaals op dat deze uitdrukking algemeen geldt voor iedere homogene toestand. Dus niet alleen voor evenwicht: we moeten ons dan echter wel realiseren dat  $p$  en  $t'_{ij}$  de druk en de spanningen in het systeem zijn.

We gaan nu (21) nog verder uitwerken in een vorm zoals die gebruikelijk is in de klassieke thermodynamica. Hiertoe beschouwen we niet meer algemene in de tijd verlopende processen, maar kleine (infinitesimale) veranderingen van bepaalde (evenwichts)toestanden. Dit betekent dat we i.p.v. de afgeleiden  $\dot{U}$ ,  $\dot{V}$  etc. zullen gaan gebruiken de kleine veranderingen  $dU$ ,  $dV$  etc.

We voeren in de grootheid  $\delta Q$  als zijnde: de (kleine) hoeveelheid warmte die van buiten aan het systeem is toegevoerd. De notatie  $\delta$  geeft aan dat  $\delta Q$  geen totale differentiaal is (we komen daar in H.4 nog uitvoerig op terug). Dit betekent dat we niet mogen schrijven

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} .$$

We zeggen dat  $Q$  geen toestandsfunctie is, d.w.z. de waarde van  $Q$  is niet alleen afhankelijk van de toestand waarin het systeem zich bevindt, maar ook van de manier waarop deze toestand is tot stand gekomen. Een consequentie hiervan is, dat voor een kringproces in het algemeen niet hoeft te gelden dat

$$\oint \delta Q$$

gelijk aan nul is.

Voor een verdere uitwerking van de tweede term in het rechterlid van (21) zullen we ons hier, en in het verdere verloop van dit hoofdstuk, beperken tot kleine deformaties. In dat geval mogen we stellen (zie ook de volgende inlas)

$$(22) \quad v_{k,l} \approx \frac{d}{dt}(u_{k,l}) ,$$

waarin  $u$  de verplaatsingsvector is.

Met deze beschouwingen kunnen we (21) omschrijven tot (vermenigvuldig met  $dt$ )

$$(23) \quad dU + p dV - v t'_{ij} du_{i,j} = \delta Q ,$$

of, wat natuurlijk hetzelfde is (bedenk:  $t'_{ij} = t'_{ji}$ )

$$(24) \quad dU + p dV - v t'_{ij} de_{ij} = \delta Q ,$$

waarin  $e_{ij}$  de lineaire deformatie-tensor is:

$$(25) \quad e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) .$$

Inlas:

De relatie (22) geldt alleen voor infinitesimale deformaties. Voor eindige deformaties geldt (zie ook Fysica 30)

$$(26) \quad v_{(i,j)} = x_{\alpha,i} x_{\beta,j} \dot{E}_{\alpha\beta} ,$$

waarin  $x_{\alpha}$ , ( $\alpha = 1,2,3$ ) de Lagrange- (oorspronkelijke) coördinaten zijn;  $,i$  differentiatie naar de Euler-coördinaten  $x_i$  ( $i = 1,2,3$ ) voorstelt en  $E_{\alpha\beta}$  de Lagrange deformatie-tensor is, gedefinieerd door

$$(27) \quad E_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(x_{i,\alpha} x_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}) .$$

In dit geval krijgen we in plaats van (24):

$$(28) \quad dU - v t_{ij} x_{\alpha,i} x_{\alpha,j} dE_{\alpha\beta} = \delta Q .$$

Deze relatie is nog iets te vereenvoudigen door invoering van de zgn. tweede Piola-Kirchhoff spanningstensor  $T_{\alpha\beta}$ , volgens

$$(29) \quad T_{\alpha\beta} = \frac{\rho}{\rho_0} t_{ij} x_{\alpha,i} x_{\beta,j} ,$$

waarin  $\rho_0$  de dichtheid in de oorspronkelijke (ongedeformeerde) toestand is. Geven we het volume in deze toestand aan met  $v_0$  en bedenken we dat

$$(30) \quad \rho_0 V_0 = \rho V ,$$

dan gaat hiermee (28) over in

$$(31) \quad dU - V_0 T_{\alpha\beta} dE_{\alpha\beta} = \delta Q .$$

In de gelineariseerde theorie mag worden gesteld:

$$X_{\alpha,i} \approx \delta_{\alpha i}, \quad \rho \approx \rho_0, \quad E \approx e, \quad T \approx t ,$$

zodat dan opnieuw (24) wordt verkregen.

De eerste hoofdwet in de vorm (24) geldt in deze algemeenheid voor, lineaire, materialen waarin schuifspanningen kunnen optreden, zoals elastische, thermo-elastische en visco-elastische stoffen en visceuze vloeistoffen. Voor materialen welke wel compressibel zijn, maar geen schuifspanningen kunnen opnemen (gassen), reduceert (24) tot

$$(32) \quad dU + pdV = \delta Q .$$

Voor we verder gaan definiëren we eerst een belangrijk begrip, nl. een adiabatisch proces. Hieronder verstaan we een proces, waarbij het systeem geen warmte met de omgeving uitwisselt:

$$\delta Q = 0 .$$

In een adiabatisch proces moeten we dus in de eerste hoofdwet, volgens (24) of (32), het rechterlid gelijk aan nul nemen.

Beperken we ons tot een evenwichtstoestand dan geldt:

$$(33) \quad \delta A = pdV - Vt'_{ij} de_{ij} ,$$

waarin A de van buiten op het systeem verrichte arbeid is. De hierboven gedefinieerde arbeid is echter niet de arbeid die aan het systeem wordt toegevoerd, maar die door het systeem wordt afgestaan. Dus de arbeid die door het systeem wordt verricht (bedenk dat volgens (20) en (33):  $\delta A = -\delta \Sigma$ ). Ook A is geen toestandsvariabele, maar afhankelijk van de weg, zoals we zo dadelijk zullen zien, vandaar dat we de verandering van A moeten aangeven met  $\delta A$  i.p.v.  $dA$  (ook geldt niet dat  $P = -\dot{A}$ ).

Met (32) gaat de eerste hoofdwet volgens (24) over in

$$(34) \quad \boxed{dU + \delta A = \delta Q}$$

geldend voor een homogene evenwichtstoestand.

Voor een verdere uitleg en interpretatie van deze resultaten beperken we ons tot een gas, waarvoor:

$$(35) \quad \delta A = p dV .$$

Krachtens de definitie van A moeten we hierin het rechterlid interpreteren als:  $p_u dV$ , waarin  $p_u$  de uitwendige druk op het systeem is. In een evenwichtsstand geldt echter dat de inwendige druk  $p_i$  gelijk is aan  $p_u$  (vooropgesteld dat het systeem arbeid met de omgeving kan uitwisselen), zodat dan geen verwarring omtrent de interpretatie van het rechterlid van (35) ( $p_u$  of  $p_i$ ?) mogelijk is. Een systeem kan echter ook wel arbeid verrichten als het niet in evenwicht is (zie vraag 1 aan het einde van dit hoofdstuk). In dat geval is deze arbeid echter gelijk aan:

$$p_u dV .$$

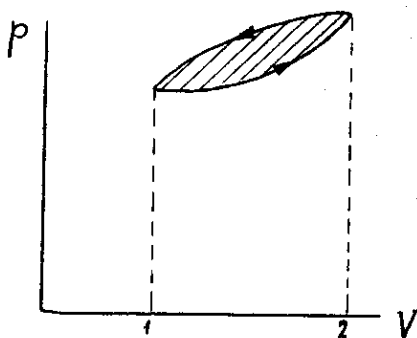
Aangezien de relatie (32) ook buiten evenwicht geldt, in welk geval we voor  $p$  echter  $p_i$  moeten nemen, en omdat dan  $p_u \neq p_i$ , concluderen we dat de relatie (34) alleen in evenwicht geldt. Dit is echter juist het terrein van de klassieke thermodynamica; vandaar dat de formulering volgens (34) (met (35)) de in de klassieke thermodynamica gebruikelijke schrijfwijze van de eerste hoofdwet is.

Laten we een systeem lopen van een toestand 1 naar een toestand 2 dan geldt volgens (35) voor de verandering van de arbeid A:

$$(36) \quad A_2 - A_1 = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p dV .$$

De uitkomst van deze integraal is afhankelijk van de gevolgde weg. In het algemeen geldt dan ook niet dat voor een kringloop

$$\oint p dV = 0 .$$



Dit zal direct duidelijk zijn uit een beschouwing van de kringloop in het hiervoor staande pV-diagram. (Het gearceerde oppervlak is de waarde van  $\oint p dV$ ).

Hieruit volgt dus dat inderdaad de waarde van A niet alleen bepaald wordt door de toestand van het systeem (geen toestandsvariabele), maar ook door de manier waarop het in die toestand is gekomen.

We besluiten dit hoofdstuk met een beschouwing over een zeer belangrijke grootte in de thermodynamica: de soortelijke warmte. We doen dit hier speciaal voor een eenheidsmassa van een gas. Een gas heeft drie parameters p, V en T (dergelijke systemen worden wel p-V-T-systemen genoemd).

De soortelijke warmte c wordt gedefinieerd als de toename van de hoeveelheid warmte per temperatuurseenheid, dus als:

$$(37) \quad c = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Deze definitie is echter niet eenduidig: er zijn nog verschillende soortelijke warmtes mogelijk. De twee belangrijkste zijn:

i) de soortelijke warmte bij constante druk  $c_p$ :

$$(38) \quad c_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p;$$

ii) de soortelijke warmte bij constant volume  $c_v$ :

$$(39) \quad c_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v.$$

Deze definities zijn voor praktische bewerkingen weinig bruikbaar. We zullen daarom een aantal andere relaties afleiden.

We gaan hierbij uit van:

$$U = U(T, V),$$

zodat

$$(40) \quad dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV^*.$$

---

\*) Notaties als  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  en  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  zijn in de klassieke thermodynamica gebruikelijk. Zij staan voor de partiële afgeleiden

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T}, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial U(T, V)}{\partial V}.$$



Hiermee kunnen we (34)-(35) schrijven als

$$(41) \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV ,$$

waaruit met (39) direct volgt dat

$$(42) \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Voor de afleiding van een soortgelijke relatie voor  $c_p$  voeren we in de enthalpie  $H = H(p,T)$  door

$$(43) \quad H = U + pV ,$$

waarmee (34)-(35) wordt

$$(44) \quad \delta Q = dH - vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - v\right]dp .$$

Hiermee geeft (38) direct dat

$$(45) \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .$$

De relaties (42) en (45) zijn praktisch veel bruikbaar dan de definities (38) en (39) omdat  $U$  en  $H$  wél toestandsvariabelen zijn en  $Q$  niet.

Voor de afleiding van een relatie tussen  $c_p$  en  $c_V$  gaan we uit van  $T$  en  $p$  als onafhankelijke variabelen, d.w.z.

$$V = V(T,p) ,$$

of

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp .$$

Substitueren we dit in (34)-(35) dan krijgen we:

$$(47) \quad \begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right] = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp . \end{aligned}$$

Hieruit vinden we, met (38),

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ,$$

of, met (42),

$$(48) \quad c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Deze betrekking geldt algemeen voor elk p-V-T-systeem (twee onafhankelijke variabelen).

In het voorgaande hebben we c steeds betrokken op een eenheidsmassa. Voor een systeem dat een gas met een totale massa m bevat, is de soortelijke warmte gelijk aan mc. Deze laatste grootte wordt aangegeven met een hoofdletter C. Dus, voor het gehele systeem geldt

$$(49) \quad C_V = mc_V \quad \text{en} \quad C_p = mc_p .$$

Ook komt voor de soortelijke warmte betrokken op één gram molecuul M. Deze wordt genoteerd met  $C_m$ , dus

$$(50) \quad C_{V_m} = Mc_V \quad \text{en} \quad C_{p_m} = Mc_p .$$

Tenslotte zullen we de relatie (48) nog uitwerken voor een ideaal gas. In dat geval is

$$U = U(T) = mc_V(T)T; \quad pV = mRT ,$$

dus

$$(51) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{en} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{mR}{p} ,$$

waarmee (48) vereenvoudigt tot

$$(52) \quad C_p - C_V = mR \quad \text{of} \quad c_p - c_v = R .$$

Opmerking. De relatie (51)<sup>1</sup>, welke hier nog als een soort definitie van een ideaal gas geldt, zal in het volgende hoofdstuk met de tweede hoofdwet worden bewezen.

#### RECAPITULATIE

Formuleringen voor eerste hoofdwet:

a) algemeen (niet homogeen, niet evenwicht), lokaal:

$$\rho \dot{u} = t_{ij} v_{i,j} + \rho r - h_{i,i} .$$

b) algemeen homogeen (niet evenwicht), lineaire deformaties:

$$dU + pdV - Vt'_{ij} de_{ij} = \delta Q, \quad (p \equiv p_i) .$$

c) homogene evenwichtstoestand: (klassieke vorm)

$$dU + \delta A = \delta Q ,$$

met

$$\delta A = pdV - \sum_{ij} v_{ij} dt'_{ij} ,$$

of

$$\delta A = pdV (\equiv p_u dV) , \text{ voor een gas .}$$

d) homogene evenwichtstoestand, ideaal gas:

$$C_V dT + pdV = \delta Q .$$

Soortelijke warmtes:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad (H = U + pV) .$$

Verband  $c_P, c_V$  voor een ideaal gas:

$$c_P - c_V = R .$$

VRAGEN

1.



In een cylinder, afgesloten door een zuiger, zit een gas met volume  $V_1$  en druk  $p_i$ . De druk van de omgeving is  $p_u$  ( $p_u < p_i$ ). Op zeker moment wordt de zuiger losgelaten, waardoor het gas gaat expanderen. In de nieuwe evenwichtsstand heeft het gas de omgevingsdruk  $p_u$  aangenomen en is het volume toegenomen tot  $V_2$ .

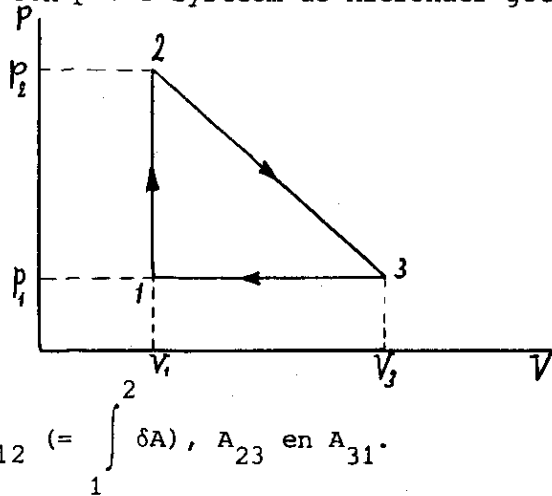
Bereken de door het gas verrichte arbeid.

2. Is de waarde van de integraal:

$$\int_1^2 pdV ,$$

voor een reversibel proces van 1 naar 2 onafhankelijk van de weg?

3. Beschouw voor een p-V-T-systeem de hieronder getekende kringloop (reversibel).



i) Bepaal  $A_{12}$  ( $= \int_1^2 \delta A$ ),  $A_{23}$  en  $A_{31}$ .

ii) Laat zien dat

$$\oint \delta A \neq 0 .$$

iii) Hoe groot is de arbeid als de kringloop in tegengestelde richting verloopt ( $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ ).

4. Beschouw voor een gas met toestandsvergelijking

$$p(V - b) = mRT, \quad (0 < b < V)$$

een isotherme, reversibele expansie van  $V_1$  naar  $V_2$ .

Bepaal de door het gas verrichte arbeid.

5. In sommige literatuur wordt de eerste hoofdwet geschreven als

$$dE = \delta Q + \delta W .$$

Interpreteer de symbolen en leg de tekenafspraken uit.

6. Bewijs dat voor een reversibel kringproces voor een gas onder constante druk geldt:

$$\oint \delta Q = 0 .$$

7. Beschouw voor een ideaal gas met constante  $c_V$  de volgende reversibele kringloop:

(1-2) van  $(p_1, V_1, T_1)$  isotherm naar  $(p_2, V_2, T_1)$ ,

(2-3) van  $(p_2, V_2, T_1)$  isochoor naar  $(p_1, V_2, T_3)$ ,

(3-1) van  $(p_1, V_2, T_3)$  isobaar naar  $(p_1, V_1, T_1)$ .

- i) Teken deze kringloop in een p-V-diagram.
- ii) Bereken de toegevoerde hoeveelheden warmte:  $Q_{12}$ ,  $Q_{23}$  en  $Q_{31}$  (uitgedrukt in  $p_1$ ,  $V_1$  en  $V_2$ ) en bewijs:

$$\oint \delta Q \neq 0 .$$

8. Geldt voor een ideaal gas, met T en p als onafhankelijke variabelen, algemeen dat

- i)  $c_V$  onafhankelijk is van T;
- ii)  $c_p$  onafhankelijk is van p?

9. Bewijs dat voor een ideaal gas met constante  $c_V$  onder een reversibele, adiabatische samendrukking van  $V_1$  naar  $V_2$  geldt:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad (\gamma := \frac{c_p}{c_V}) .$$

Bepaal tevens de relaties tussen  $(T_1/T_2)$  en  $(p_1/p_2)$  en tussen  $(p_1/p_2)$  en  $(V_1/V_2)$ .

10. Beschouw een Van der Waals gas met als toestandsvergelijking

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = mRT, \quad (a, b, R: \text{constanten}) .$$

- i) Geldt (48) hier ook?
- ii) Bewijs dat, met T en V als onafhankelijke variabelen,  $c_V$  onafhankelijk van V is (dit geldt, uiteraard, ook voor een ideaal gas ( $a = b = 0$ , dan), maar niet algemeen).

Antwoorden.

1.  $A = p_u (V_2 - V_1)$ .

2. Neen.

3. i)  $A_{12} = 0$ ,  $A_{23} = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_3 - V_1)$ ,  $A_{31} = -p_1(V_3 - V_1)$ .

iii)  $A^C = -A^C$ .

4.  $A = mRT \log\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right)$ .

$$7. Q_{12} = p_1 v_1 \log(v_2/v_1); Q_{23} = \frac{c_v p_1}{R} (v_2 - v_1);$$

$$Q_{31} = -p_1 \left(1 + \frac{c_v}{R}\right) (v_2 - v_1).$$

8. i) Neen; ii) Ja.

$$9. T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}; p_2/p_1 = (v_1/v_2)^\gamma.$$

10. i) Ja.

ii) Hint. Beschouw  $p = p(T, V)$  en differentieer (48) naar  $T$ , onder constant houden van  $V$ .

HOOFDSTUK 4. DE TWEEDE HOOFDWET

4.1. De entropie van een ideaal gas

We beschouwen een eenheidsmassa van een ideaal gas. Hiervoor geldt de toestandsgelijking

$$(1) \quad pV = RT ,$$

terwijl we verder stellen (zie ook § 5.2)

$$(2) \quad U = U(T) .$$

Hiermee en met (42), H.3, kunnen we dan de eerste hoofdwet in de vorm (34)-(35), H.3, schrijven als

$$(3) \quad \delta Q = dU + pdV = c_V dT + RT \frac{dV}{V} ,$$

waarbij in het algemeen nog  $c_V = c_V(T)$ .

De relatie (3) is niet direct te integreren. De integraal

$$\int_1^2 RT \frac{dV}{V} ,$$

is namelijk niet eenduidig bepaald: ze zal, bijvoorbeeld, andere waarden hebben voor een isotherm en voor een adiabatisch proces. Delen we echter eerst door T:

$$(4) \quad \frac{\delta Q}{T} = c_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} ,$$

dan krijgen we een relatie welke wel te integreren is. Dit echter onder de condities van:

- i) homogene toestand; anders is er een temperatuurverloop, waardoor er een warmtestroom optreedt, welke aanleiding geeft tot dissipatie;
- ii) reversibele processen tussen evenwichtstoestanden; dan is  $p_i = p_u$  en is er geen dissipatie van kinetische energie.

Bedenk hierbij dat  $\delta Q$  per definitie de uitwendig toegevoerde warmte is.  $\delta Q$  bevat dus geen dissipatie-warmte. Indien die er wel is, moet deze ook in de eerste hoofdwet tot uitdrukking worden gebracht.

Integratie van (4) geeft

$$(5) \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{c_V(T)}{T} dT + R \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) .$$

Het rechterlid hangt alleen nog maar af van de waarden van T en V in de begin- en de eindtoestand en niet van de manier waarop het proces van 1 naar 2 is verlopen. We mogen daarom schrijven:

$$(6) \quad \frac{\delta Q}{T} = dS .$$

We zeggen dat de in (6) ingevoerde variabele S een toestandsgrootheid is. Onder een toestandsgrootheid verstaan we een variabele, welke volledig bepaald is enkel en alleen door de toestand waarin het systeem zich bevindt, dus onafhankelijk van de manier waarop de toestand tot stand is gekomen. Dus U is een toestandsgrootheid en Q en A zijn dat niet. De kringintegraal van een toestandsgrootheid is altijd gelijk aan nul.

We hebben hiermee dus bewezen het bestaan van een toestandsgrootheid S, welke we de entropie noemen en welke voldoet aan (6), dus aan:

$$(7) \quad dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{c_V(T)}{T} dT + R \frac{dV}{V} .$$

We noemen  $dS$  een totale differentiaal en  $T^{-1}$  een integrerende factor voor de vorm  $(U + pV)$ .

Als we veronderstellen, zoals meestal wordt gedaan, dat  $c_V$  niet van T afhangt, dan leidt integratie van (7) tot de volgende uitdrukking voor de entropie S van een ideaal gas:

$$(8) \quad S = c_V \log T + R \log V + \text{constante} .$$

De uitdrukking (8) geldt voor een eenheidsmassa. Voor een hoeveelheid van m gram van een ideaal gas in een homogene evenwichtstoestand geldt voor de entropie:

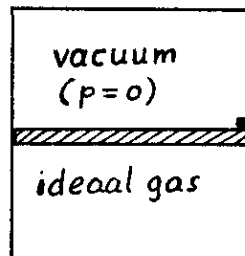
$$(9) \quad S = mc_V \log T + mR \log V + C .$$

Opmerking. We wijzen er nogmaals met nadruk op dat de relatie

$$\delta Q = TdS ,$$

alleen geldt voor reversibele processen tussen homogene evenwichtstoestanden. We lichten dit toe aan het volgende voorbeeld (dat we verderop nog uitvoeriger zullen bespreken):

Een geïsoleerde cilinder is door een zuiger in twee delen verdeeld. Het ene deel is gevuld met een ideaal gas en het andere deel is vacuüm. Trekken we nu de zuiger weg, zodat het gas expandeert in het vacuüm, dan geldt:





$\delta Q = 0$  (geïsoleerde cylinder) ,  
en  
 $\delta A = 0$  ( $p_u = 0$ , voor vacuum) .

Veronderstellen we verder dat voor een ideaal gas T constant blijft\*<sup>1)</sup> (zie ook § 4.4), dan geldt voor de verandering van de entropie

$$\Delta S = R \log(V_2/V_1) > 0 ,$$

waarin  $V_1$  het oorspronkelijke volume van het gas is en  $V_2$  het totale volume van de cylinder. We zien dus dat

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$

Dit is kenmerkend voor het irreversibele karakter van dit proces. We zullen in het verdere verloop van dit hoofdstuk leren dat algemeen geldt:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} ,$$

voor irreversibele processen.

Samenvattend hebben we dus gevonden dat voor een ideaal gas:

$$TdS = \delta Q = dU + pdV = c_v dT + RT \frac{dv}{v} ,$$

voor een reversibel proces, en

$$TdS > \delta Q ,$$

voor een irreversibel proces.

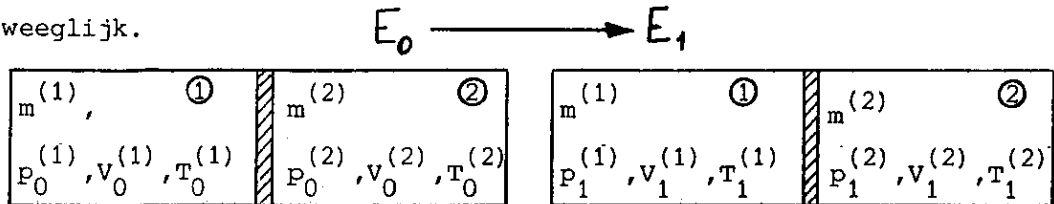
In de klassieke thermodynamica is men niet in de eerste plaats geïnteresseerd in de vraag hoe een proces tussen twee evenwichtstoestanden verloopt, maar veel meer in de vraag welke waarden de systeem-variabelen ( $p, V, T$  etc.) in de nieuwe evenwichtstoestand innemen. We zullen nu een typisch voorbeeld van een dergelijk proces beschrijven en we zullen aantonen dat de eerste hoofdwet alleen niet voldoende is om de waarden van de variabelen in zo'n nieuwe evenwichtstoestand te bepalen. De aanvullende informatie zal komen van de nog te formuleren tweede hoofdwet. Het nu volgende voorbeeld dient tevens als een toelichting voor de betekenis van de hierboven ingevoerde entropie.

---

\*) Een gas dat uitzet zal in het algemeen afkoelen. Echter door het weghalen van de zuiger raakt het gas macroscopisch in beweging. Deze beweging wordt gedissipeerd en dus omgezet in warmte, wat leidt tot een temperatuurstijging. We zullen nu hier aannemen dat voor een ideaal gas deze beide effecten elkaar opheffen.

Voorbeeld. We beschouwen een geïsoleerde cylinder (gesloten systeem), welke door een vaste zuiger in twee delen is verdeeld. De zuiger is:

- i) ondoorlaatbaar voor massa;
- ii) ondoorlaatbaar voor warmte;
- iii) onbeweeglijk.



In elk der delen zit een hoeveelheid van hetzelfde ideale gas, massa's  $m^{(1)}$  resp.  $m^{(2)}$ , en beide delen zijn in evenwicht ( $E_0$ ). We veronderstellen de soortelijke warmte van het gas constant. De waarden van de druk, volume en temperatuur zijn:

$$p_0^{(1)}, v_0^{(1)}, T_0^{(1)} \text{ resp. } p_0^{(2)}, v_0^{(2)} \text{ en } T_0^{(2)} .$$

Intermezzo

Alvorens verder te gaan willen we eerst de volgende schijnbare paradox bespreken.

Stel:  $p_0^{(1)} = p_0^{(2)} = p_0$  en  $T_0^{(1)} = T_0^{(2)} = T_0$ .

Nemen we nu de scheidingswand weg, dan zal er helemaal niets gebeuren; de entropie mag dus ook niet veranderen. Echter, indien we de entropie voor het wegnemen  $S_0$  noemen, dan is volgens (9):

$$S_0 = S_0^{(1)} + S_0^{(2)} = m^{(1)} c_V \log T_0 + m^{(1)} R \log v_0^{(1)} +$$

$$(10) \quad + m^{(2)} c_V \log T_0 + m^{(2)} R \log v_0^{(2)} + \text{constante} .$$

Na het wegnemen van de scheidingswand hebben we

$$(11) \quad S_1 = (m^{(1)} + m^{(2)}) c_V \log T_0 + (m^{(1)} + m^{(2)}) R \log(v_0^{(1)} + v_0^{(2)}) +$$

$$+ \text{constante} .$$

Aangezien in het algemeen:

$$m^{(1)} R \log v_0^{(1)} + m^{(2)} R \log v_0^{(2)} \neq (m^{(1)} + m^{(2)}) R \log(v_0^{(1)} + v_0^{(2)})$$

zou hieruit dus volgen dat  $S_1 \neq S_0$ , hetgeen in strijd is met het in het begin van dit voorbeeld uitgesproken verwachtingspatroon dat de entropie niet zou veranderen. Dit verschijnsel wordt de paradox van Gibbs genoemd. Deze

paradox kan niet vanuit de klassieke thermodynamica worden verklaard. Een verklaring kan alleen worden gegeven op moleculaire basis. Wel is het zo, dat de waarden van de constanten in (10) en (11) afhankelijk zijn van het aantal moleculen in het gas en dus in (10) en (11) verschillen.

In het vervolg zullen we dus steeds bij toepassingen van (9) er op moeten letten dat we het aantal moleculen in de ruimte constant houden.

---

We gaan nu weer terug naar ons voorbeeld. In  $E_0$  is de totale inwendige energie:

$$(12) \quad U_0 = U_0^{(1)} + U_0^{(2)} = m^{(1)} c_V T_0^{(1)} + m^{(2)} c_V T_0^{(2)} .$$

We houden nu de zuiger vast en massa-ondoorlaatbaar, maar we maken hem warmtegeleidend; d.w.z. we verwijderen de laag warmte-isolerend materiaal op de zuiger. Dan zal er dus tussen ① en ② een warmtestroom gaan ontstaan. Na verloop van tijd zal zich een nieuwe evenwichtstoestand  $E_1$  instellen met:  $p_1^{(1)}, V_1^{(1)}, T_1^{(1)}$  in ① en  $p_1^{(2)}, V_1^{(2)}, T_1^{(2)}$  in ②. Aangezien het systeem volledig is geïsoleerd vindt er tijdens de overgang van  $E_0$  naar  $E_1$  geen warmte-toevoer plaats, noch wordt er uitwendige arbeid verricht. Dus, tijdens het hele proces is:

$$(13) \quad \delta Q = \delta A = 0 .$$

Op grond van de eerste hoofdwet is dan ook

$$(14) \quad dU = 0 ,$$

gedurende het gehele proces. Dus:

$$(15) \quad \Delta U = U_1 - U_0 = (U_1^{(1)} + U_1^{(2)}) - (U_0^{(1)} + U_0^{(2)}) = 0 .$$

Hieruit krijgen we dan

$$\begin{aligned} m^{(1)} c_V T_1^{(1)} + m^{(2)} c_V T_1^{(2)} - m^{(1)} c_V T_0^{(1)} - m^{(2)} c_V T_0^{(2)} &= \\ = m^{(1)} c_V (T_1^{(1)} - T_0^{(1)}) + m^{(2)} c_V (T_1^{(2)} - T_0^{(2)}) &= 0 , \end{aligned}$$

of

$$(16) \quad m^{(1)} \Delta T^{(1)} + m^{(2)} \Delta T^{(2)} = 0 ,$$

waarin

$$(17) \quad \Delta T^{(1)} = T_1^{(1)} - T_0^{(1)} ; \Delta T^{(2)} = T_1^{(2)} - T_0^{(2)} .$$

Uit de eerste hoofdwet kunnen we dus alleen concluderen dat

$$(18) \quad \frac{\Delta T^{(1)}}{\Delta T^{(2)}} = - \frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} ,$$

maar dit is niet voldoende om  $\Delta T_1$  en  $\Delta T_2$  te bepalen. Uit fysische ervaring weten we dat de warmte zal stromen van hogere naar lagere temperaturen en dat de temperatuur in  $E_1$  zich zo zal instellen dat beide delen gelijke temperaturen hebben. Op grond van de eerste hoofdwet alléén is het echter nog best mogelijk dat warmte van lagere naar hogere temperatuur stroomt: de relatie (18) zegt namelijk alleen dat de temperatuursverschillen tegengesteld zijn, maar niet welke positief en welke negatief is.

We hebben dus nog meer informatie nodig en om deze te verkrijgen bepalen we eerst de entropie. Hierbij moeten we bedenken dat het volume van de delen tijdens het proces niet verandert (de zuiger is vast) dus

$$V_1^{(1)} = V_0^{(1)} \quad \text{en} \quad V_1^{(2)} = V_0^{(2)} ,$$

dus de term:  $R \log V$  in (9) blijft constant evenals  $m$  zodat de term  $mR \log V$  in (9) constant blijft, evenals het aantal moleculen in ① en ②. Voor de totale entropie in de evenwichtstoestanden  $E_0$  en  $E_1$  krijgen we dan achtereenvolgens:

$$S_0 = S_0^{(1)} + S_0^{(2)} = m^{(1)} c_V \log T_0^{(1)} + m^{(2)} c_V \log T_0^{(2)} + \text{constante}$$

en

$$S_1 = S_1^{(1)} + S_1^{(2)} = m^{(1)} c_V \log T_1^{(1)} + m^{(2)} c_V \log T_1^{(2)} + \text{constante},$$

waaruit met (17) volgt

$$(19) \quad \begin{aligned} \Delta S = S_1 - S_0 &= c_V [m^{(1)} \log(T_1^{(1)}/T_0^{(1)}) + m^{(2)} \log(T_1^{(2)}/T_0^{(2)})] = \\ &= -c_V [m^{(1)} \log(1 - \frac{\Delta T^{(1)}}{T_1^{(1)}}) + m^{(2)} \log(1 - \frac{\Delta T^{(2)}}{T_1^{(2)}})] . \end{aligned}$$

We kunnen dit herschrijven tot

$$(20) \quad \begin{aligned} \frac{\Delta S}{m^{(1)} c_V} &= \left\{ \frac{\Delta T^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} \frac{\Delta T^{(2)}}{T_1^{(2)}} \right\} + \\ &- \left\{ \log(1 - \frac{\Delta T^{(1)}}{T_1^{(1)}}) + \frac{\Delta T^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} \left[ \log(1 - \frac{\Delta T^{(2)}}{T_1^{(2)}}) + \frac{\Delta T^{(2)}}{T_1^{(2)}} \right] \right\} . \end{aligned}$$

We kijken eerst naar de eerste term van (20). Met (18), welke vergelijking volgde uit de eerste hoofdwet, kunnen we deze schrijven als

$$(21) \quad \left\{ \frac{\Delta T^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} \frac{\Delta T^{(2)}}{T_1^{(2)}} \right\} = \left( \frac{1}{T_1^{(1)}} - \frac{1}{T_1^{(2)}} \right) \Delta T^{(1)} .$$

We gaan nu verder als volgt te werk. Op grond van de nulde hoofdwet hadden we in hoofdstuk 2 afgeleid dat:

*Twee lichamen welke voldoende lang thermisch contact met elkaar hebben, bereiken een evenwichtstoestand waarin de temperaturen van beide lichamen aan elkaar gelijk zijn geworden.*

In ons voorbeeld betekent dit dat

$$(22) \quad T_1^{(1)} = T_1^{(2)} ,$$

waarmee het rechterlid van (21) gelijk aan nul wordt. Door in te voeren

$$(23) \quad \Delta T^{(1)} = \Delta T, \quad \Delta T^{(2)} = -\mu \Delta T, \quad (\mu = m^{(1)}/m^{(2)}) ,$$

en

$$(24) \quad T_1^{(1)} = T_1^{(2)} = T_1 ,$$

waarmee aan (18) (eerste hoofdwet) en (22) is voldaan, kan (20) worden geschreven als

$$(25) \quad \frac{\Delta S}{m^{(1)} c_V} = - \frac{1}{\mu} \left\{ \mu \log \left( 1 - \frac{\Delta T}{T_1} \right) + \log \left( 1 + \mu \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right\} .$$

Het is algemeen te bewijzen dat deze uitdrukking voor alle positieve  $\mu$  en voor alle toegelaten waarden van  $(\Delta T/T_1)$  (bedenk dat de absolute temperatuur altijd groter dan nul moet zijn) altijd groter dan nul is voor  $\Delta T \neq 0$ . Om het rekenwerk wat te vereenvoudigen, zullen we ons hier echter beperken tot kleine waarden van  $(\Delta T/T_1)$ :

$$(26) \quad \left| \frac{\Delta T}{T_1} \right| \ll 1 .$$

We kunnen (25) dan ontwikkelen naar  $(\Delta T/T_1)$ , hetgeen levert:

$$(27) \quad \begin{aligned} \frac{\Delta S}{c_V} &= -m^{(1)} \left( - \frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T}{T_1} \right)^2 + \dots \right) + -m^{(2)} \left( \mu \frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2} \mu^2 \left( \frac{\Delta T}{T_1} \right)^2 + \dots \right) = \\ &= \frac{m^{(1)}}{2m^{(2)}} (m^{(1)} + m^{(2)}) \left( \frac{\Delta T}{T_1} \right)^2 > 0 , \end{aligned}$$

voor alle  $\Delta T \neq 0$ .

Hiermee is bewezen dat de entropie is toegenomen. Uit (27) zien we dat de entropie zich zodanig heeft ingesteld dat hij zijn maximale waarde heeft bereikt. Van alle mogelijke evenwichtstoestanden tussen  $E_0$  en  $E_1$ , welke voldoen aan (18), heeft het systeem dus die evenwichtstoestand gekozen, welke de grootste entropie heeft.

Uitgaande van dit voorbeeld zouden we dus de volgende uitspraak mogen pennen:

*Van alle evenwichtstoestanden, welke binnen het kader van de eerste hoofdwet mogelijk zijn, kiest een thermodynamisch systeem die toestand uit waarin de entropie zijn maximale waarde bereikt.*

Zoals we verderop zullen zien, is dit resultaat een consequentie van de tweede hoofdwet van de thermodynamica, welke in § 4.3 zal worden besproken. Daar zal ook worden aangetoond dat bovenstaande uitspraak algemeen geldig is.

#### 4.2. Statistische betekenis van de entropie

Het in de vorige paragraaf besproken voorbeeld is niet ruim genoeg om zelfs maar de existentie van een entropie te bewijzen. We hebben daarvoor een aantal wetten uit de moleculaire gastheorie nodig en de definitie van een absolute temperatuur. We willen daarop in deze paragraaf even in het kort ingaan. We zullen hierbij gebruik maken van een aantal begrippen uit Fysica 20 (wet van Boltzmann, Maxwell-verdeling) welke hier bekend worden verondersteld. We gaan uit van de eerste hoofdwet in de vorm (34), H.3, welke we schrijven als

$$(28) \quad dU = -\delta A + \delta Q .$$

Hieruit zien we dat de inwendige energie wordt opgebouwd uit de uitwendige arbeid  $\delta A$  (dit geldt in feite alleen in evenwichtstoestand) en de uitwendig toegevoerde warmte  $\delta Q$ .

In een willekeurig materieel lichaam bevinden zich een groot aantal in beweging zijnde moleculen. De quantum-theorie leert ons dat we mogen stellen dat elk molecuul een discrete energie  $\epsilon_k$  heeft.

We veronderstellen dat er in totaal  $N$  moleculen zijn en dat voor elk energie-niveau  $\epsilon_k$  geldt dat het bezet wordt door  $n_k$  moleculen. Dus:

$$(29) \quad N = \sum_k n_k \quad \text{en} \quad U = \sum_k n_k \epsilon_k .$$

We bekijken een kleine, infinitesimale, verandering  $dU$  van  $U$ . Volgens (29) geldt

$$(30) \quad dU = \sum_k dn_k \epsilon_k + \sum_k n_k d\epsilon_k .$$

De verandering van de inwendige energie bestaat dus uit twee stukken:

i) een verandering van de energie-niveaus  $\epsilon_k$  bij een gelijkblijvende verdeling;

ii) een herverdeling van de aantallen moleculen over de, constante, niveaus.

We bekijken eerst de verandering van de niveaus (dus de term  $\sum_k n_k d\epsilon_k$ ). Het blijkt dat de waarden van  $\epsilon_k$  alleen afhangen van de (mechanische) parameters in de bewegings- (of impuls-) vergelijking, zoals het volume, de deformaties etc. Veranderingen hierin zijn afkomstig van de uitwendige arbeid en we mogen daarom stellen dat:

$$(31) \quad \sum_k n_k d\epsilon_k = -\delta A ,$$

(minteken omdat, voor  $\delta Q = 0$ ,  $dU = -\delta A$ ). Door warmtetoevoer veranderen de niveaus niet maar de verdeling over de niveaus wel, zodat het logisch is om te stellen:

$$(32) \quad \sum_k \epsilon_k dn_k = \delta Q ,$$

waarmee we dan bovendien in overeenstemming zijn met (28).

We gaan er van uit dat de verdeling over de verschillende energie-niveaus wordt bepaald door de Wet van Boltzmann:

$$(33) \quad n_k = C e^{-\beta \epsilon_k} ,$$

waarin C een normalisatieconstante is en  $\beta$  een nog onbekende parameter. C kan worden bepaald uit de eis:

$$(34) \quad \sum_k n_k = N ,$$

maar we kunnen altijd normeren op een zodanig aantal moleculen dat  $C = 1$  wordt, hetgeen we vanaf nu zullen aannemen.

Met (33) gaat (32) dan over in

$$(35) \quad \delta Q = -\frac{1}{\beta} \sum_k \log n_k \cdot dn_k .$$

Voor een ideaal gas nemen we nu aan dat het aantal moleculen  $n(v)$ , met snelheid  $|v|$  continu verdeeld is volgens de Maxwell-verdeling:

$$(36) \quad n(v) = 4\pi Av^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2\beta},$$

waarbij, t.g.v. bovengenoemde normalisering,

$$(37) \quad A = N \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2}.$$

We kunnen nu de absolute temperatuur  $T$  invoeren. We definiëren deze door te stellen dat de gemiddelde kinetische energie  $\frac{1}{2}mv^2$  gelijk is aan:

$$(38) \quad \overline{\frac{1}{2}mv^2} =: \frac{3}{2} kT = 3 \times \frac{1}{2} kT,$$

(de factor komt af van het feit dat een molecuul drie graden van vrijheid heeft).

Hieruit volgt dat

$$(39) \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

waarin  $k$  de constante van Boltzmann is, een universele constante gelijk aan:

$$(40) \quad k = 1,3805 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}.$$

Deze relatie geeft dan weer de aansluiting met (35). (Voor de details van bovenstaande afleidingen verwijzen we naar: Fysica 20.)

We krijgen dus:

$$(41) \quad \frac{\delta Q}{T} = -k \sum_k \log n_k \cdot dn_k.$$

Omdat het rechterlid van (41) kan worden geschreven als een totale differentiaal, volgt hieruit dat  $T^{-1}$  een integrerende factor voor  $\delta Q$  is en dat  $\delta Q/T$  de totale differentiaal moet zijn van een toestandsgrootte, aangegeven met het symbool  $S$  en de entropie genaamd, zodanig dat geldt:

$$(42) \quad dS := \frac{\delta Q}{T} = -k \sum_k \log n_k \cdot dn_k.$$

Voor een uniforme evenwichtstoestand vinden we door (42) te substitueren in (28) en gebruik makende van de eerste hoofdwet, de betrekking

$$(43) \quad TdS = dU + pdV.$$

Dit is in de klassieke thermodynamica de mathematische formulering van de tweede hoofdwet, geldend voor een gas (of niet-visceuze vloeistof) in een homogene evenwichtstoestand. We merken nog op dat, als we de rechterzijde van (43) uitwerken m.b.v. de formules geldend voor een ideaal gas we weer op relatie (18) uitkomen. (Ga dit zelf na.)



Opmerking. De definities (38) en (42) gelden ook voor niet-evenwichtstoestanden, mits de variaties in plaats en tijd niet al te groot zijn. Het is bijvoorbeeld duidelijk dat we een gemiddelde als in (38) moeten nemen over een groot aantal moleculen. Dit houdt in dat variaties in T pas merkbaar mogen worden over een groot aantal karakteristieke molecuul-afstanden (vrije weglengten). Bij snellere fluctuaties kan er geen T worden gedefinieerd, en dus ook geen S, want beide zijn statistische grootheden.

#### 4.3. Algemene existentie van de entropie in een evenwichtstoestand

De in het vorige hoofdstuk besproken eerste hoofdwet beperkt enorm het aantal mogelijke toestandsveranderingen die een systeem kan ondergaan. Er blijven alleen nog die veranderingen mogelijk, waarbij de totale energie, inclusief warmte, van het systeem wordt behouden. Echter, zoals we in § 4.1 al in een voorbeeld hebben gezien, is de eerste hoofdwet alléén niet in staat de afloop van een proces eenduidig te voorspellen. Hiervoor is een tweede basiswet nodig. Deze wet gebruikt, in zijn mathematische formulering, het begrip entropie. We zullen daarom hier eerst voor homogene, reversibele processen de algemene existentie van de entropie bewijzen. De methode die we hierbij zullen volgen wordt toegeschreven aan Carathéodory.

We zullen in deze paragraaf alleen reversibele processen beschouwen. We kunnen dan uitgaan van de eerste hoofdwet in de vorm

$$\delta Q = dU + \delta A .$$

Stel dat het systeem  $n$  onafhankelijke coördinaten  $x_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ), heeft, dan kunnen we de eerste hoofdwet ook schrijven als

$$(42) \quad \delta Q = \sum_{k=1}^n X_k dx_k ,$$

waarin

$$(43) \quad X_k = X_k(x_1, \dots, x_n) .$$

Denken we hierbij, bijvoorbeeld, aan een gas met  $x_1 = p$  en  $x_2 = V$  en  $U = U(p, V)$  dan luidt (42) uitgeschreven:

$$(44) \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]dV .$$

Een term van de gedaante

$$\sum_{k=1}^n X_k dx_k$$

wordt een Pfaffse vorm genoemd. In het algemeen zal dit geen totale differentiaal zijn. Het is pas dan een totale differentiaal, indien er een functie  $\phi(\underline{x})$  bestaat zodanig dat

$$(45) \quad \sum_{k=1}^n X_k dx_k = d\phi(\underline{x}) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \phi}{\partial x_k} dx_k .$$

Noodzakelijk, en voldoende, voor het bestaan van zo'n  $\phi(\underline{x})$  is de eis dat de  $X_k$ 's voldoen aan de relaties

$$(46) \quad \frac{\partial X_k}{\partial x_\ell} = \frac{\partial X_\ell}{\partial x_k} \quad (k, \ell = 1, \dots, n) ,$$

welke eis volgt uit het feit dat voor elke  $\phi(\underline{x})$  moet gelden

$$(47) \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_\ell} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_\ell \partial x_k} .$$

Dat niet elke Pfaffse vorm een totale differentiaal vormt, is ook direct in te zien met (44), waarvoor (46) luidt (voor  $k = 1, \ell = 2$ )

$$(48) \quad \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_v \stackrel{?}{=} \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + p \right] ,$$

een relatie waaraan duidelijk niet voldaan wordt.

Delen we (42) door een functie  $\lambda(\underline{x})$ , zodat deze relatie wordt

$$(49) \quad \frac{\delta Q}{\lambda} = \sum_{k=1}^n \frac{X_k}{\lambda} dx_k ,$$

dan kan het gebeuren dat het rechterlid nu wèl een totale differentiaal vormt. Is dit inderdaad het geval dan noemen we de functie  $\lambda(\underline{x})$  een integrerende noemer ( $\lambda^{-1}$  wordt een integrerende factor genoemd).

Voor  $n = 2$  bestaat er voor elke Pfaffse vorm steeds een integrerende noemer. Immers, in dat geval geeft (46) slechts één differentiaalvergelijking voor  $\lambda(\underline{x})$ , namelijk

$$(50) \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{X_1}{\lambda} \right) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{X_2}{\lambda} \right) ,$$

waaruit steeds een  $\lambda(\underline{x})$  is te bepalen.

Laten we dit weer illustreren aan (44), maar nu voor het geval van een ideaal gas met constante  $c_v$ . Dan is

$$U = \frac{c_V}{R} pV (= c_V T) ,$$

en

$$x_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{R} V, \quad x_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p = \left(\frac{c_V}{R} + 1\right)p ,$$

waarmee, met  $\lambda = \lambda(p, V)$ , de differentiaalvergelijking (50) wordt

$$\frac{c_V}{R} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{\lambda}\right) = \left(\frac{c_V}{R} + 1\right) \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{p}{\lambda}\right) ,$$

of, na vermenigvuldiging met  $R\lambda^2$ ,

$$-R\lambda - c_V V \frac{\partial \lambda}{\partial V} + (c_V + R)p \frac{\partial \lambda}{\partial p} = 0 ,$$

welke als oplossing heeft

$$\lambda = \frac{pV}{R} (= T) .$$

Voor elk systeem met twee graden van vrijheid bestaat dus een integrerende factor. Voor  $n \geq 3$  zal dit echter in het algemeen niet meer het geval zijn. Om te beslissen of er nu wel of niet een integrerende factor bestaat, zullen we gebruik maken van de volgende stelling, afkomstig van Carathéodory:

Stelling. *Opdat (42) een integrerende factor bezit, is het nodig en voldoende dat niet ieder punt in de onmiddellijke nabijheid van een punt  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  door een reversibel, adiabatisch proces kan worden bereikt.*

Om deze stelling te verduidelijken, stellen we ons een ruimte  $\mathbb{R}_n$  voor met de coördinaten  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , gevormd door de thermodynamische parameters van het systeem, welke moeten voldoen aan de eerste hoofdwet volgens (42). De omgeving (nabijheid)  $\Omega$  van een punt  $\underline{x}^{(0)} = (x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)})$  wordt dan gevormd door alle punten  $\underline{x} \in \mathbb{R}_n$ , welke voldoen aan

$$(51) \quad \|\underline{x} - \underline{x}^{(0)}\| < \epsilon, \quad (\epsilon > 0), \quad (\|\underline{x}\| = |\underline{x}| = \sqrt{(\underline{x}, \underline{x})}) .$$

De stelling leert ons dus dat, als er een integrerende factor bestaat, niet elk punt uit  $\Omega$  via een adiabatisch proces (i.e.  $\delta Q = 0$ , in (42)) bereikbaar is, en omgekeerd, als niet elk punt uit  $\Omega$  adiabatisch bereikbaar is, dan bestaat er een integrerende factor.

De noodzakelijke voorwaarde in bovenstaande stelling is vrij eenvoudig te bewijzen. Stel er is een integrerende noemer  $\lambda$ , dan bestaat er dus ook een functie  $\phi(\underline{x})$ , zodanig dat

$$(52) \quad \delta Q = \lambda d\Phi = \sum_{k=1}^n X_k dx_k ,$$

of

$$(53) \quad d\Phi = \sum_{k=1}^n \frac{X_k}{\lambda} dx_k .$$

Voor een adiabatisch proces,  $\delta Q = 0$ , geldt dus dat  $d\Phi = 0$  of

$$(54) \quad \Phi(\underline{x}) = C = \text{constant} .$$

De vergelijking  $\Phi = C$  beschrijft in  $\mathbb{R}_n$  een  $(n-1)$ -dimensionaal oppervlak. Uitgaande van het punt  $\underline{x}^{(0)}$ , dat dus op dit oppervlak ligt, zijn alleen punten  $\underline{x}$  op dit oppervlak te bereiken. Dit houdt tevens in dat punten, welke juist boven of juist onder dit oppervlak liggen niet onder de restrictie  $\delta Q = 0$  zijn te bereiken.

De nodige kant van de stelling is hiermee bewezen, maar de voldoende voorwaarde is moeilijker te bewijzen. Dit sterk mathematische bewijs valt buiten het kader van dit college en zal hier niet worden gegeven. Voor de hierin geïnteresseerde lezer verwijzen we naar ref. SNEDDON, pp. 35 t/m 38.

Het voorgaande stuk was wiskunde, maar we gaan nu weer terug naar de fysische aspecten. Zoals al in het begin van deze paragraaf gezegd, hebben we buiten de eerste hoofdwet nog een tweede wet nodig om de afloop van een proces te voorspellen. Deze tweede wet moet een aantal toestandsveranderingen, welke volgens de eerste hoofdwet nog wel mogelijk waren, maar welke fysisch niet realiseerbaar zijn, uitsluiten. Zo weten we uit praktische waarnemingen dat, zonder invloed van buitenaf, warmte altijd van een warmer lichaam naar een kouder lichaam stroomt. De eerste hoofdwet alléén sluit echter niet uit dat warmte van het koude naar het warme lichaam stroomt. Er zijn nu verschillende formuleringen in de thermodynamica, welke als basis kunnen dienen om de fysisch irreële processen uit te sluiten. In de meer technische thermodynamica wordt meestal uitgegaan van de hypothesen volgens Kelvin of Clausius. Alhoewel we deze hier niet als uitgangspunt zullen gebruiken, willen we toch niet nalaten deze formuleringen te geven. Clausius stelt:

*Het is onmogelijk om een machine te ontwerpen, welke, werkend in een kringloop, als enig effect warmte van een kouder naar een warmer lichaam transporteert*

De formulering van Kelvin luidt:

*Het is onmogelijk om een machine te ontwerpen, welke, als enig effect, warmte onttrekt aan een reservoir en deze warmte geheel omzet in een gelijke hoeveelheid mechanische arbeid.*

Deze beide formuleringen zijn dus gebaseerd op het idee van een machine en het is enigszins onbevredigend om een fundamentele natuurkundewet, als de eerste hoofdwet is, te baseren op een machine. Vandaar dat er in de fundamentele natuurkunde gezocht is naar een derde, meer directe, formulering van de tweede hoofdwet. Deze derde formulering is afkomstig van Carathéodory en luidt:

*Niet elk punt in de buurt van een thermodynamische evenwichtstoestand is via een reversibel, adiabatisch proces te bereiken.*

Het zal duidelijk zijn, dat deze drie formuleringen niet onafhankelijk van elkaar zijn; in feite kunnen elke twee andere formuleringen uit een van deze drie worden afgeleid. Ze zullen dan ook alle drie uiteindelijk tot dezelfde mathematische formulering van de tweede hoofdwet leiden. Wij zullen hier als basis van onze beschouwingen de uitspraak volgens Carathéodory nemen, welke technisch-fysisch misschien het minst aanspreekt, maar welke wel het meest direct naar een mathematische formulering leidt.

We wijzen hier op het verschil in karakter tussen bovenstaande uitspraak en de eerder geformuleerde stelling. De laatste is een mathematisch streng bewezen stelling, terwijl de eerste het karakter van een, op fysische gronden verwachte maar niet bewezen, postulaat heeft.

Uitgaande van dit postulaat geldt dan op grond van de stelling dat er altijd een integrerende noemer  $\lambda(\underline{x})$ , en een functie  $\phi(\underline{x})$ , bestaat zodanig dat

$$(55) \quad \delta Q = \lambda d\phi = \sum_{k=1}^N X_k dx_k .$$

We wijzen er nogmaals op dat dit resultaat alleen is afgeleid voor reversibele processen, dus in feite alleen voor (homogene) evenwichtstoestanden.

We gaan nu proberen om  $\lambda$  en  $\phi$  expliciet uit te drukken in de thermische parameters. Dit zal leiden tot een algemeen bewijs voor de existentie van de entropie.

Hiertoe beschouwen we een samengesteld systeem, bestaande uit twee systemen welke thermisch met elkaar in contact zijn. Voor elk systeem afzonderlijk geldt dan

$$(56) \quad \delta Q_1 = \lambda_1 d\phi_1 \quad \text{en} \quad \delta Q_2 = \lambda_2 d\phi_2 ,$$

terwijl voor de aan het totale systeem toegevoerde warmte geldt

$$(57) \quad \delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \lambda d\phi .$$

Uit (56) en (57) volgt dan

$$(58) \quad \lambda d\phi = \lambda_1 d\phi_1 + \lambda_2 d\phi_2 .$$

Elk systeem afzonderlijk wordt beschreven door  $n$  coördinaten:  $x_1, \dots, x_n$  ( $n$  hoeft niet voor elk systeem gelijk te zijn, maar we zullen dit voor het gemak hier wel aannemen). De in hoofdstuk 2 ingevoerde empirische temperatuur  $\theta$  en de functie  $\phi$  zijn beide toestandsvariabelen en hangen dus eenduidig van de coördinaten  $x_1, \dots, x_n$  af. We kunnen daarom, voor elk systeem, twee coördinaten, zeg  $x_1$  en  $x_2$ , vervangen door  $\theta$  en  $\phi$ . Volgens de nulde hoofdwet hebben systemen, welke thermisch met elkaar in contact zijn, dezelfde empirische temperatuur  $\theta$ . Op grond hiervan kunnen we dus als coördinaten voor het eerste systeem kiezen:

$$\theta, \phi_1, x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)} ,$$

en analoog voor het tweede

$$\theta, \phi_2, x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)} .$$

Het totale, samengestelde systeem wordt dan getypeerd door:

$$\theta, \phi_1, \phi_2, x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}, x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)} .$$

Uit (58) volgt

$$(59) \quad d\phi = \frac{\lambda_1}{\lambda} d\phi_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} d\phi_2 ,$$

waaruit we concluderen dat  $\phi$  alleen afhangt van  $\phi_1$  en  $\phi_2$ ; immers dan:

$$(60) \quad d\phi = \frac{\partial\phi(\phi_1, \phi_2)}{\partial\phi_1} d\phi_1 + \frac{\partial\phi(\phi_1, \phi_2)}{\partial\phi_2} d\phi_2 .$$

In dat geval zijn ook  $\lambda_1/\lambda$  en  $\lambda_2/\lambda$  alleen functies van  $\phi_1$  en  $\phi_2$ :

$$(61) \quad \frac{\lambda_1}{\lambda} = \ell_1(\phi_1, \phi_2); \quad \frac{\lambda_2}{\lambda} = \ell_2(\phi_1, \phi_2) .$$

Algemeen zou moeten gelden

$$(62) \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1(\theta, \phi_1, x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}) , \\ \lambda_2 &= \lambda_2(\theta, \phi_2, x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}) , \\ \lambda &= \lambda(\theta, \phi_1, \phi_2, x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}, x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}) . \end{aligned}$$

Echter, aan (61)<sup>1</sup> kan alleen worden voldaan als  $\lambda$  onafhankelijk is van  $x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}$ , terwijl uit (61)<sup>2</sup> volgt dat  $\lambda$  onafhankelijk moet zijn van  $x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}$ . Dus

$$(63) \quad \lambda = \lambda(\theta, \phi_1, \phi_2) ,$$

waaruit dan weer volgt

$$(64) \quad \lambda_1 = \lambda_1(\theta, \phi_1) \quad \text{en} \quad \lambda_2 = \lambda_2(\theta, \phi_2) .$$

Aangezien echter  $\ell_1$  en  $\ell_2$  in (61) niet van  $\theta$  afhangen, moeten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  en  $\lambda$  een uniforme factor bevatten, welke alleen van de empirische temperatuur  $\theta$  mag afhangen. Dus

$$(65) \quad \begin{aligned} \lambda_1(\phi_1, \theta) &= T(\theta) f_1(\phi_1) , \\ \lambda_2(\phi_2, \theta) &= T(\theta) f_2(\phi_2) , \\ \lambda(\phi_1, \phi_2, \theta) &= T(\theta) g(\phi_1, \phi_2) . \end{aligned}$$

Hierin is  $T(\theta)$  een universele functie van de empirische temperatuur, gelijk voor alle systemen. Voor deze functie zullen wij steeds de absolute temperatuur  $T$  nemen.

We hebben nu dus gevonden dat zowel voor systeem 1 als voor systeem 2 geldt

$$(66) \quad \delta Q = \lambda d\phi = T(\theta) f(\phi) d\phi .$$

We stellen nu

$$(67) \quad f(\phi) d\phi = dS ,$$

en noemen  $S = S(\phi)$  de entropie van het systeem. We zien uit (67) dat  $dS$  een totale differentiaal is en dus dat  $S$  een toestandsvariabele is. Hiermee hebben we voor een homogeen, reversibel proces algemeen de existentie bewezen van de entropie  $S$ . Deze moet voldoen aan de relatie

$$(68) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} .$$

We zullen nu nog de additiviteit van de entropie bewijzen.

Aangezien (66)-(67) zowel voor systeem 1 als voor systeem 2 geldt, hebben we

$$(69) \quad \delta Q_1 = T dS_1 \quad \text{en} \quad \delta Q_2 = T dS_2 ,$$

en bovendien is dan ook

$$(70) \quad \delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = T dS_1 + T dS_2 = T d(S_1 + S_2) .$$

Met (57) en (65)<sup>3</sup> kunnen we dit ook schrijven als

$$(71) \quad \delta Q = Tg(\phi_1, \phi_2) d\phi .$$

Gelijkstellen van (70) en (71) geeft:

$$(72) \quad g(\phi_1, \phi_2) d\phi = d(S_1 + S_2) .$$

Omdat het rechterlid van (72) een totale differentiaal vormt, moet het linkerlid dit ook zijn. Dit betekent dat  $g(\phi_1, \phi_2)$  niet expliciet van  $\phi_1$  en  $\phi_2$  apart mag afhangen, maar alleen van  $\phi(\phi_1, \phi_2)$ . Dat wil zeggen, er moet een functie  $f(\phi)$  bestaan, zodanig dat

$$(73) \quad f(\phi) = f(\phi(\phi_1, \phi_2)) = g(\phi_1, \phi_2) .$$

Hiermee wordt (71)

$$(74) \quad \delta Q = Tf(\phi) d\phi ,$$

en geheel in overeenstemming met (67) kunnen we dit weer schrijven als

$$(75) \quad \delta Q = TdS ,$$

waarin S nu de entropie van het totale systeem is. Uit (70) en (75) volgt dan tenslotte

$$(76) \quad dS = dS_1 + dS_2 ,$$

de additiviteit van de entropie. Of: de verandering van de entropie van een samengesteld systeem is gelijk aan de som van de veranderingen van de entropie van de afzonderlijke systemen.

Samenvattend kunnen we dus stellen dat we in het voorafgaande de volgende mathematische formulering van de tweede hoofdwet, geldend voor homogene, reversibele processen, hebben afgeleid

$$(77) \quad \boxed{TdS = \delta Q = dU + \delta A .}$$

Voor een gas wordt dit

$$(78) \quad TdS = \delta Q = dU + pdv ,$$

en voor een ideaal gas

$$(79) \quad TdS = \delta Q = c_V dT + RT \frac{dv}{v} .$$

Deze laatste formulering komt weer overeen met (7).



4.4. Tweede hoofdwet voor irreversibele processen

Uit de resultaten van de vorige paragraaf volgt dat voor een omkeerbaar kringproces geldt

$$(80) \quad \oint ds = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$

In de klassieke thermodynamica houden wij ons meestal bezig met reversibele processen tussen homogene evenwichtstoestanden. Het is echter ook mogelijk om twee homogene evenwichtstoestanden met elkaar te vergelijken, welke zijn verbonden door een irreversibel proces. We zullen nu zo dadelijk een stelling bewijzen, welke zegt dat bij een adiabatisch, irreversibel proces tussen twee evenwichtstoestanden de entropie in de eindtoestand groter is dan die in de begintoestand. Dit zal leiden tot een mathematische formulering van de tweede hoofdwet voor irreversibele processen. Aangezien er geen analogon van de uitspraak van Carathéodory bestaat voor irreversibele processen zullen we dit bewijs baseren op het postulaat volgens Kelvin (zie vorige paragraaf). Om een betere aansluiting te krijgen met het nu volgende bewijs vertalen we deze formulering in de volgende uitspraak:

*Het is onmogelijk om alle warmte welke in een kringproces aan een systeem wordt toegevoerd volledig om te zetten in arbeid.*

Dit postulaat sluit het bestaan van een perpetuum mobile van de tweede soort uit. (Een perpetuum mobile van de eerste soort is in strijd met de eerste hoofdwet.)

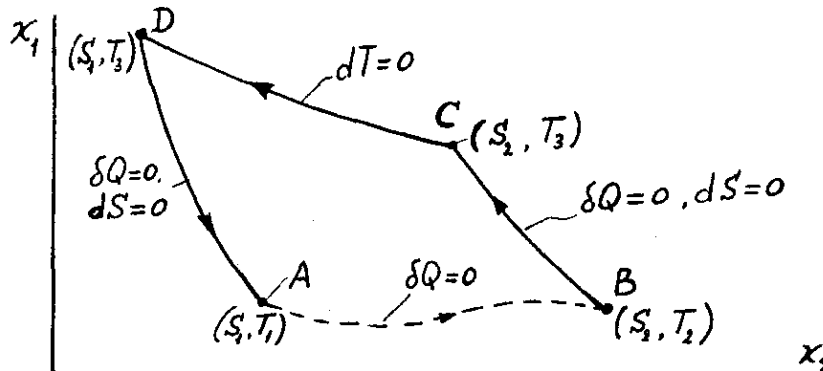
Wij wijzen er echter met nadruk op dat het wél mogelijk is om alle arbeid aan een systeem toegevoerd volledig om te zetten in warmte.

We zullen nu de volgende stelling bewijzen:

Stelling. Voor elk irreversibel, adiabatisch proces lopend van een homogene evenwichtstoestand A naar een homogene evenwichtstoestand B geldt

$$(81) \quad \Delta S = S_B - S_A > 0 .$$

Het bewijs loopt als volgt:



Beschouw een systeem met  $n$  graden van vrijheid  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . We tekenen nu het verloop van een proces voor dit systeem in een  $x_1$ - $x_2$ -diagram. Hierbij zijn A en B evenwichtstoestanden. Zoals we in de vorige paragraaf hebben gezien, kunnen we deze toestanden behalve door  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ook karakteriseren door  $S, T, x_3, \dots, x_n$ . We zullen nu verder  $x_3, \dots, x_n$  niet veranderen, zodat we dus alleen  $x_1, x_2$  hoeven te beschouwen of  $S, T$ . We kunnen dan de evenwichtstoestanden A en B typeren door  $(S_1, T_1)$  resp.  $(S_2, T_2)$ . We nemen nu aan dat het systeem een adiabatisch, irreversibel proces doorloopt van A naar B (de gestippelde lijn in bovenstaand diagram).

We brengen nu het systeem weer door een reversibel "ersatz"-proces van via C en D terug naar A. Hierbij is BC een reversibele adiabaat (isentrop), met  $S = S_2$  en  $T$  lopend van  $T_2$  naar  $T_3$ ; CD een, reversibele, isotherm met  $T = T_3$ , terwijl de entropie loopt van  $S_2$  naar  $S_1$  en, tenslotte, DA weer een isentrop met  $S = S_1$  en  $T$  lopend van  $T_3$  naar  $T_1$ . We hebben dan een kringloop ABCDA, waarbij AB, BC en DA adiabaten zijn (de laatste twee zijn tevens isentropen; de eerste niet), zodat alleen tussen C en D warmte is toe- of afgevoerd. Gedurende alle stappen kan echter door of op het systeem arbeid worden verricht.

Aangezien de inwendige energie  $U$  een toestandsvariabele is, geldt voor de totale kringloop:

$$(82) \quad \oint dU = 0 = \oint \delta Q - \oint \delta A = Q_1 - A_{\text{tot}} ,$$

waarin

$$(83) \quad Q = \oint \delta Q = \int_C^D \delta Q: \text{ de aan het systeem toegevoerde warmte}$$

en

$$(84) \quad A_{\text{tot}} = \oint \delta A: \text{ de tijdens de kringloop door het systeem verrichte arbeid .}$$

Volgens (82) is dus

$$(85) \quad Q_1 = A_{\text{tot}} .$$

Tevens geldt

$$(86) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_C^D \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_3} \int_C^D \delta Q = \frac{Q_1}{T_3} .$$

We zullen nu eerst aantonen dat uit (85) volgt dat  $Q_1$  niet positief kan zijn. Immers, indien  $Q_1$ , en dus ook  $A_1$ , positief zou zijn, is  $Q_1$  aan het systeem toegevoerde warmte en  $A_{\text{tot}}$  door het systeem verrichte arbeid. Volgens (85)

zou dan alle aan het systeem toegevoerde warmte volledig zijn omgezet in door het systeem geleverde arbeid. Dit is in tegenspraak met het hiervoor geformuleerde Kelvin-postulaat. Indien  $Q_1$  en  $A_{\text{tot}}$  negatief zijn, is  $-A_{\text{tot}}$  de op het systeem verrichte arbeid en  $-Q_1$  de van het systeem afgevoerde warmte. Omdat de op het systeem uitgeoefende arbeid wél volledig in warmte kan worden omgezet, kan (85) dus wel gelden als  $Q_1$  en  $A_{\text{tot}}$  kleiner of gelijk aan nul zijn. Als  $Q_1 \leq 0$  volgt uit (86) dat

$$(87) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 .$$

We zullen nu eerst laten zien dat het gelijkteken in (87) geldt als de gehele kringloop reversibel is. Immers, dan geldt over de gehele kringloop

$$(88) \quad \frac{\delta Q}{T} = ds ,$$

en dus

$$(89) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint ds = 0 ,$$

want  $S$  is een toestandsvariabele.

Nemen we nu aan dat een deel van het kringproces, nl. de tak AB, irreversibel is, dan geldt dus

$$(90) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 .$$

Bedenken we dat de tak CD wél reversibel is, dus dat daar geldt

$$(91) \quad \int_C^D \frac{\delta Q}{T} = \int_C^D ds = S_1 - S_2 ,$$

dan volgt met (86) en (90) dat

$$(92) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2 < 0 ,$$

of

$$(93) \quad S_2 - S_1 > 0 .$$

Hiermee is dus bewezen dat bij een adiabatisch, irreversibel proces de entropie toeneemt.

Iets algemener kunnen we deze stelling ook nog als volgt formuleren:

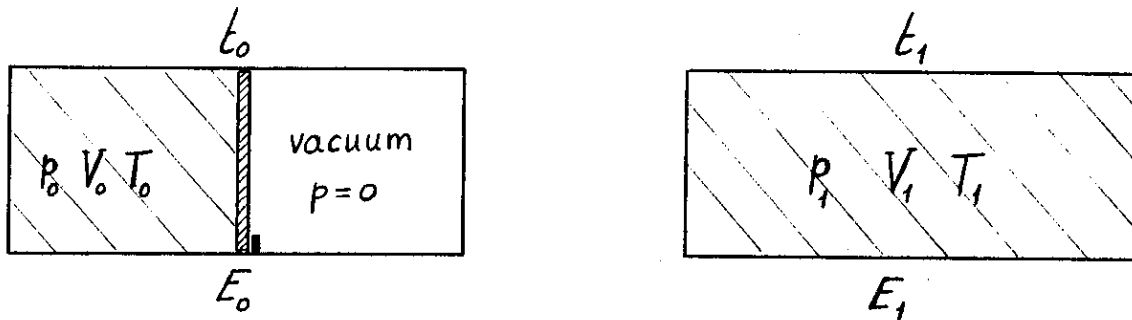
*De entropie van een volledige geïsoleerd thermo-dynamisch systeem kan nooit afnemen.*

Dit wil dus zeggen dat het onmogelijk is om van een geïsoleerd systeem de "constraints" zodanig te veranderen dat de entropie afneemt.

De voornaamste oorzaken van niet-omkeerbaar gedrag zijn terug te brengen tot twee feiten, nl.:

- a) Quasi-statische processen bestaan niet; elk proces verloopt met een eendige snelheid; de kinetische energie  $K$  mag dus niet worden verwaarloosd in de energiebalans.
- b) Er treedt altijd dissipatie op, welke aanleiding geeft tot inwendige warmteontwikkeling (is niet opgenomen in  $Q$ ).

Als illustratie van een irreversibel proces beschouwen we volgend voorbeeld (dit is ook al kort ter sprake gekomen in § 4.1).



Een volledig geïsoleerde cilinder is door een vaste zuiger in twee delen verdeeld. In het linkerdeel bevindt zich een hoeveelheid, massa  $m$ , ideaal gas met constante  $c_v$  in evenwicht met druk  $p_0$ , volume  $V_0$  en temperatuur  $T_0$ . Het rechterdeel is vacuum. Op  $t = t_0$  wordt de zuiger plotseling losgelaten, waardoor het gas over de gehele cilinder expandeert. Het gas is dan macroscopisch in beweging, maar deze beweging zal in de loop der tijd uitdempen. Dit betekent dat na verloop van tijd, zeg op  $t = t_1$ , zich een nieuwe evenwichtstoestand met  $p = p_1$ ,  $V = V_1$  en  $T = T_1$  heeft ingesteld. Het is duidelijk dat dit een irreversibel proces is, immers het gas zal nooit uit zichzelf teruggaan naar de toestand, waarbij het alleen de linkerhelft van de cilinder opvult. Het hierboven beschreven proces valt in principe geheel buiten het kader van de klassieke thermodynamica. We kunnen dit proces dan ook alleen maar beschrijven door een aantal fysische aannamen over het verloop van het proces te maken.

Omdat de cilinder geïsoleerd is, verloopt het proces adiabatisch:  $\delta Q = 0$ . Verder is ook, omdat in het rechterdeel vacuum heerst, dus  $p_u = 0$ , de verrichte arbeid  $\delta A = 0$ . Voor de verandering van de inwendige energie  $U$  in de nieuwe evenwichtstoestand geldt dus

$$(94) \quad \Delta U = U_1 - U_0 = Q - A = 0 ,$$

de inwendige energie is gelijk gebleven. Omdat de inwendige energie van een ideaal gas alleen van  $T$  afhangt moet dus ook

$$(95) \quad T_1 = T_0 .$$

De entropie is echter wèl veranderd. Deze is volgens (8) gelijk aan

$$(96) \quad \Delta S = S_1 - S_0 = mR \log(V_1/V_0) > 0 ,$$

want  $V_1 > V_0$ . Hoe is dit nu te verklaren?

We beginnen met op te merken dat (94) hier strict genomen onjuist is. Omdat het gas macroscopisch in beweging is ( $K \neq 0$ ), is het beter om uit te gaan van (1), H. 3, welke met  $P = \phi = 0$  geeft

$$(97) \quad \dot{K} + \dot{U} = 0 .$$

Integreren we dit van  $t = t_0$  tot een willekeurig tijdstip  $t$  en bedenken we dat  $K(t_0) = 0$  (evenwicht) dan vinden we dat

$$(98) \quad K(t) = U_0 - U(t) .$$

Nu heeft ieder reëel gas demping of inwendige wrijving. Als gevolg hiervan zal de macroscopische beweging van het gas uitdempen. Na voldoende grote tijd, zeg na  $t = t_1$ , zal het gas dus tot rust gekomen zijn en dan geldt

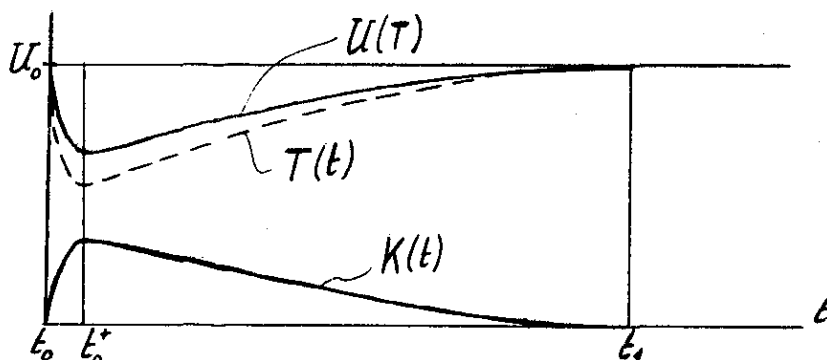
$$(99) \quad K(t_1) = 0 .$$

Met (98) en (99) vinden we dan

$$(100) \quad U_1 = U(t_1) = U_0 ,$$

oftewel, de inwendige energie in de eindtoestand is gelijk aan die in de begintoestand. In de tussenperiode ( $t_0 < t < t_1$ ) is volgens (98) en omdat  $K(t) \geq 0$ , de  $U$  echter afgenomen. Omdat  $U$  recht evenredig is met  $T$  is dan ook de temperatuur afgenomen, maar voor  $t = t_1$  is hij weer gelijk aan  $T_0$  geworden ( $T_1 = T_0$ ).

Om het proces van  $t_0$  tot  $t_1$  te kunnen beschrijven, nemen we aan dat het verloopt volgens het volgende model:



- i) Gedurende een zeer kort tijdsinterval van  $t_0$  tot  $t_0^+$  treedt er een zeer snelle expansie op, waarbij het volume van het gas toeneemt tot  $V_1$  en de temperatuur zijn laagste waarde  $T(t_0^+)$  bereikt. We nemen aan dat deze expansie zo snel gebeurt dat hij zuiver adiabatisch plaatsvindt, dat wil zeggen dat er gedurende de fase  $t_0 \rightarrow t_0^+$  noch inwendige noch uitwendige warmteontwikkeling plaatsvindt. Voor deze fase geldt dan (zie opgave 9, H. 3)

$$(101) \quad \frac{T(t_0^+)}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{R/c_V} .$$

- ii) Vanaf  $t \geq t_0^+$  wordt de macroscopische beweging uitgedempt en omgezet in, inwendige, dissipatiewarmte ( $Q_{\text{diss}}$ ), waardoor de temperatuur van het gas weer gaat toenemen. Omdat de kinetische energie volledig wordt omgezet in dissipatiewarmte geldt voor het interval van  $t$  tot  $t + dt$ :

$$(102) \quad -\dot{K}dt = \delta Q_{\text{diss}} .$$

We nemen bovendien aan dat deze dissipatiewarmte volledig ten goede komt aan een toename van de entropie volgens

$$(103) \quad \delta Q_{\text{diss}} = TdS .$$

Gelijkstellen van (102) en (103) geeft, na deling door  $dt$ :

$$(104) \quad -\dot{K} = T\dot{S}, \text{ voor } t_0^+ \leq t \leq t_1 .$$

Met (97) en met  $U = mc_V T$ , kan dit nog worden geschreven als

$$(105) \quad \dot{S} = \frac{\dot{U}}{T} = \frac{mc_V \dot{T}}{T} .$$

Door deze relatie te integreren van  $t_0^+$  tot  $t_1$  vinden we dan voor de totale toename van de entropie

$$(106) \quad \Delta S = S_1 - S_0 = \int_{t_0^+}^{t_1} \frac{mc_V}{T} \dot{T} dt = mc_V \int_{T(t_0^+)}^{T_0} \frac{dT}{T} = -mc_V \log\left(\frac{T(t_0^+)}{T_0}\right) ,$$

waarbij we dus gebruikt hebben dat  $T(t_1) = T_1$  gelijk aan  $T_0$  is. Met (101) kunnen we (106) tenslotte nog uitwerken tot

$$\Delta S = S_1 - S_0 = mR \log(V_1/V_0) ,$$

welk resultaat geheel in overeenstemming is met (96).

We hebben op deze manier dus een modelmatige beschrijving voor dit irreversibele proces gevonden; een beschrijving die geen thermodynamische wetmatige basis heeft, maar die wel leidt tot een resultaat dat wèl met de klassieke thermodynamica kan worden afgeleid.

Slotopmerkingen.

- i) We hebben in het voorgaande voorbeeld gezien dat de kinetische energie gedissipeerd werd. Er zijn ook directe mechanismen van dissipatie bekend, waarbij de dissipatie bijdraagt tot verhoging van de entropie. Een voorbeeld is de dissipatie in een visceuze vloeistof.
- ii) Niet alle mechanismen zijn echter op deze wijze te verklaren. Bij warmtegeleiding vindt ook zogenaamde entropieproductie plaats. Hierbij is geen sprake van kinetische effecten of dissipatie. Wel kan men een "ersatz"-proces bedenken dat dissipatief is.
- iii) We hebben tot nu toe de tweede hoofdwet, tezamen met de eerste hoofdwet, voor reversibele processen leren kennen in de vorm (zie ook (24), H. 3)

$$(107) \quad TdS = dU + pdV - \sum_{ij} v_{ij}' de_{ij} .$$

Hierbij is steeds aangenomen dat de massa, of het aantal grammoleculen, constant bleef. Voor mengsels van chemisch reagerende stoffen of bij fasenovergangen moeten we de additieve grootheden expliciet betrekken op het aantal grammoleculen  $N_k$  van elke stof. Indien deze  $N_k$  kunnen veranderen, geven ze aanleiding tot een extra arbeidsterm, de zogenaamde chemische arbeid, gelijk aan

$$-\sum_k \mu_k dN_k ,$$

waarin  $\mu_k$  de chemische of thermodynamische potentiaal is (zie ook § 5.1).

Hiermee krijgen we dan voor de totale toename van de arbeid

$$(108) \quad \delta A = pdV - \sum_{ij} v_{ij}' de_{ij} - \sum_k \mu_k dN_k ,$$

waarmee de tweede hoofdwet voor een reversibel proces dan wordt

$$(109) \quad TdS = dU + pdV - \sum_{ij} v_{ij}' de_{ij} - \sum_k \mu_k dN_k .$$

iv) De ongelijkheid (87) is hier alleen afgeleid voor een (ir)reversibele adiabaat. Deze relatie heeft echter een veel algemenere geldigheid. In feite geldt een relatie van de vorm

$$(110) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 ,$$

voor alle mogelijke thermodynamische processen. In dat geval is in deze relatie  $\delta Q$  de aan het systeem toegevoerde warmte, maar  $T$  is niet de temperatuur van het systeem (deze hoeft immers voor een irreversibel proces niet eens te bestaan), doch de niet noodzakelijk constante, temperatuur van het reservoir dat  $\delta Q$  aan het systeem levert. Bovenstaande relatie wordt de ongelijkheid van Clausius genoemd.

Door nu een willekeurig kringproces te splitsen in een (niet persé adiabatisch) irreversibel stuk, van  $1 \rightarrow 2$  zeg, plus een reversibel stuk, van  $2 \rightarrow 1$ , kunnen we met behulp van (100) afleiden dat

$$(111) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + (s_1 - s_2) \leq 0 ,$$

(irr)                      (rev)                      (irr)

of

$$(112) \quad s_2 - s_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} ,$$

de entropie-ongelijkheid voor algemene thermodynamische processen.

#### RECAPITULATIE

Tweede hoofdwet voor een reversibel proces, algemeen:

$$Tds = \delta Q = dU + \delta A = dU + pdV - \sum_{ij} v_{ij}^t de_{ij} - \sum_k \mu_k dN_k ,$$

idem, voor een gas (p-V-T-systeem)

$$Tds = \delta Q = dU + pdV ,$$

idem, voor een ideaal gas

$$Tds = mc_V dT + mRT \frac{dV}{V} .$$

Entropie voor een ideaal gas

$$S = mc_V \log T + mR \log V + \text{constante} .$$



Entropie-ongelijkheid voor een adiabatisch, irreversibel proces

$$S = S_{\text{eind}} - S_{\text{begin}} > 0 .$$

Clausius-ongelijkheid

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 ,$$

(T: temperatuur van reservoir dat  $\delta Q$  levert.)

Algemene entropie-ongelijkheid:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} .$$

VRAGEN.

1. Bewijs voor een eenheidsmassa van een ideaal gas met constante  $c_v$  de volgende betrekkingen voor de entropie:

i)  $S = c_v \log T + R \log V + C_1 ,$

ii)  $S = c_p \log T - R \log p + C_2 ,$

iii)  $S = c_v \log p + c_p \log V + C_3 .$

2. Teken, voor een ideaal gas met constante  $c_v$ , in een p-V-diagram een reversibele adiabaat (isentrop) en isotherm. Bewijs dat van beide krommen de helling negatief is, maar dat de isentrop steiler is dan de isotherm. Bewijs dat twee isentropen, welke van twee verschillende punten uitgaan, elkaar nooit kunnen snijden.

3. Beschouw een eenheidsmassa van een ideaal gas met gegeven  $c_p$  en  $c_v$ . In de begin-evenwichtstoestand heeft het gas een temperatuur  $T_0$ , volume  $V_0$  en druk  $p_0$ .

a) Het gas wordt verwarmd bij constant volume tot een temperatuur  $T_1$ . Bepaal, uitgedrukt in  $c_v$ ,  $c_p$ ,  $T_1$  en  $T_0$ ,

$$\Delta U, \Delta H, \Delta S, Q \text{ en } A .$$

b) Als a), maar bij constante druk.

c) Het gas wordt via verschillende reversibele processen naar een nieuwe evenwichtstoestand met  $p = p_1$  en  $T = T_1$  gebracht. Welke van de volgende grootheden zijn voor alle processen gelijk:

$$\Delta U, \Delta H, \Delta S, Q \text{ en } A .$$

d) Als c), maar voor irreversibele processen.

4. a) Bewijs dat

$$ydx - xdy: \text{NIET}$$

en

$$ydx + xdy: \text{WEL}$$

een totale differentiaal is.

b) Bewijs dat  $x^{-2}$  een integrerende factor is van:

$$ydx - xdy .$$

c) Bewijs dat

$$M(x)dx + N(y)dy ,$$

een totale differentiaal is.

5. Beschouw de Pfaffse vorm:

$$\sum_{k=1}^n X_k(x_1, \dots, x_n) dx_k .$$

a) Bewijs dat voor  $n = 2$  deze vorm altijd een integrerende factor heeft.

b) Toon aan dat dit voor  $n = 3$  niet meer hoeft te gelden, m.b.v. het voorbeeld

$$\sum_{k=1}^3 X_k dx_k = xdy + kdz \quad (k \neq 0, \text{ constant}) .$$

6. Beschouw een systeem met twee graden van vrijheid:  $x$  en  $y$ . Laten  $A: (x_1, y_1)$  en  $B: (x_2, y_2)$  twee gegeven toestanden zijn. Integreer, langs rechte lijnen van:

i)  $A: (x_1, y_1) \rightarrow (x_2, y_1) \rightarrow (x_2, y_2): B$  en

ii)  $A: (x_1, y_1) \rightarrow (x_1, y_2) \rightarrow (x_2, y_2): B$

de functies

$$df(x, y) = dx + dy ,$$

en

$$dg(x, y) = xdx + xdy ,$$

en bewijs dat

$$\int_{A,i) }^B df = \int_{A,ii) }^B df = f(B) - f(A) ,$$

en

$$\int_{A,i)}^B dg \neq \int_{A,ii)}^B dg .$$

Welke van de differentiaal en dg is totaal?

7. Bewijs dat voor elk p-V-T-systeem geldt:

i)  $ds = c_v \frac{dT}{T}$  als  $dv = 0$

ii)  $ds = c_p \frac{dT}{T}$  als  $dp = 0$  .

8. Een thermodynamisch systeem gaat van evenwichtstoestand 1 naar evenwichtstoestand 2 volgens twee verschillende processen: een reversibel en een irreversibel proces. Welke van de volgende vier uitspraken is waar:

- a)  $\Delta S_{irr} = \Delta S_{rev}$ ;
- b)  $\Delta S_{irr} > \Delta S_{rev}$ ;
- c)  $\Delta S_{irr} < \Delta S_{rev}$ ;
- d) er is geen uitspraak mogelijk.

9. Welke van de volgende uitspraken zijn waar:

- a) De entropie van een geïsoleerd systeem blijft altijd constant.
- b) De entropie van een systeem dat een reversibele, adiabatiese toestandsverandering ondergaat blijft altijd constant.
- c) Indien een systeem een proces doorloopt waarbij S niet verandert, dan is het proces noodzakelijk reversibel en adiabatisch.
- d) De tweede hoofdwet eist dat voor elk proces de verandering van S groter of gelijk aan nul moet zijn.

Antwoorden

3. a)  $\Delta U = c_v(T_1 - T_0)$ ,  $\Delta H = c_p(T_1 - T_0)$ ,  $\Delta S = c_v \log(T_1/T_0)$ ,  
 $Q = c_v(T_1 - T_0)$ ,  $A = 0$ .  
 b)  $\Delta U = c_v(T_1 - T_0)$ ,  $\Delta H = c_p(T_1 - T_0)$ ,  $\Delta S = c_p \log(T_1/T_0)$ ,  
 $Q = c_p(T_1 - T_0)$ ,  $A = (c_p - c_v)(T_1 - T_0)$ .  
 c) en d)  $\Delta U (= c_v(T_1 - T_0))$ ;  $\Delta H (= c_p(T_1 - T_0))$  en  
 $\Delta S (= c_p \log(T_1/T_0) - (c_p - c_v) \log(p_1/p_0))$ .

8. a).

9. a) Niet waar; b) Waar; c) Niet waar; d) Niet waar.

#### 4.5. Het Carnot-proces

Om arbeid uit een reversibel kringproces te verkrijgen, moet dit kringproces tussen twee verschillende temperaturen verlopen. Een isotherm kringproces kan geen arbeid leveren. Immers, als  $T = T_0$  geldt voor een reversibel kringproces

$$(113) \quad \oint \delta Q = \oint T ds = T_0 \oint ds = 0 ,$$

terwijl altijd (bedenk dat  $S$  en  $U$  toestandsgrootheden zijn)

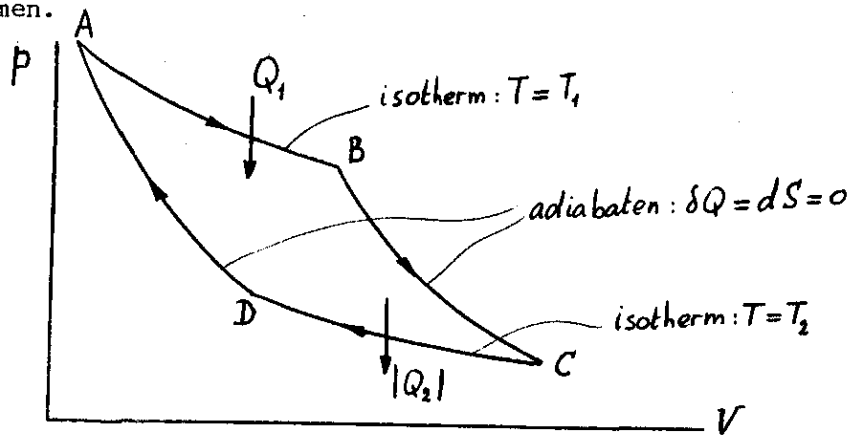
$$(114) \quad \oint dU = 0 .$$

Uit de eerste hoofdwet volgt dan met (113) en (114) dat ook

$$(115) \quad \oint \delta A = 0 ,$$

en wordt dus geen arbeid geleverd.

Een voorbeeld van een tussen twee verschillende temperaturen verlopend kringproces is het Carnot-proces. Dit proces, werkend op een gas, bestaat uit 4 stukken, allen reversibel, te weten: twee adiabatën (beter: isentropen) en twee isothermen.



#### p-V-diagram van een Carnot-proces

Het proces start in A op een temperatuur  $T_1$ . Tijdens het proces AB wordt isotherm ( $T = T_1$ ) een hoeveelheid warmte  $Q_1$  toegevoerd. Vanuit B laat men het systeem adiabatisch afkoelen tot de temperatuur  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) is bereikt. Daarna wordt weer isotherm ( $T = T_2$ ) een hoeveelheid warmte  $Q_2$  toegevoerd (in feite is  $Q_2$  negatief; er wordt dus een hoeveelheid warmte ( $-Q_2$ ) afgevoerd), waarna tenslotte het gas weer adiabatisch in zijn begintoestand wordt teruggebracht.

Omdat de gehele kringloop reversibel is geldt steeds

$$(116) \quad TdS = \delta Q$$

en dus ook

$$(117) \quad \oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 ,$$

waarbij het laatste gelijkteken volgt uit het feit dat S een toestandsgrootheid is.

Omdat  $T_1$  en  $T_2$  beide positief zijn en  $T_1 > T_2$ , volgt uit (117) dat  $Q_1$  en  $Q_2$  van teken verschillen en dat ( $Q_1 > 0$ )

$$(118) \quad Q_1 > -Q_2 = |Q_2| .$$

Om het proces uit te voeren moet dus  $Q_1$  aan het systeem worden toegevoerd en later  $|Q_2|$  worden onttrokken. De hierbij door de machine geleverde arbeid  $A_{uit}$  is dan

$$(119) \quad A_{uit} = \oint \delta A = \oint \delta Q + \oint dU = \oint \delta Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| .$$

Het nuttig effect of rendement  $\eta$  van een kringproces wordt gedefinieerd als het quotiënt van de geleverde arbeid en de aan het systeem toegevoerde warmte (hier dus  $Q_1$ ).

Het nuttig effect van het Carnot-proces is dus

$$(120) \quad \eta_C = \frac{A_{uit}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} ,$$

wat met (117) nog verder kan worden uitgewerkt tot

$$(121) \quad \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 .$$

Dit nuttig effect is dus altijd kleiner dan één, wat betekent dat niet alle toegevoerde warmte in energie is omgezet. Omdat, zoals we zo dadelijk zullen laten zien, van alle kringprocessen het Carnot-proces het grootste rendement heeft, is dit een bevestiging van de tweede hoofdwet (volgens Kelvin). Tevens is hiermee de onmogelijkheid van een perpetuum mobile van de tweede soort aangetoond.

Om te bewijzen dat het rendement van het Carnot-proces maximaal is, beschouwen we een willekeurig kringproces, dat geheel of gedeeltelijk irreversibel kan zijn. Op een deel van het traject voeren we een hoeveelheid warmte  $Q_1$  toe vanuit een warmtereservoir op temperatuur  $T_1$  en op een ander deel staat

het systeem  $(-Q_2) = |Q_2|$  aan warmte af aan een reservoir op een lagere temperatuur  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ).

In plaats van (117) krijgen we nu op grond van de Clausius-ongelijkheid (110):

$$(122) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 ,$$

waarin  $T = T_1$  als warmte aan het systeem wordt toegevoerd ( $\delta Q > 0$ ) en  $T = T_2$  als warmte aan het systeem wordt onttrokken ( $\delta Q < 0$ ).

Voor een uitwerking van (122) schrijven we deze als

$$(123) \quad \frac{1}{2} \oint \frac{\delta Q + |\delta Q|}{T} + \frac{1}{2} \oint \frac{\delta Q - |\delta Q|}{T} \leq 0 ,$$

en definiëren we

$$(124) \quad \begin{aligned} \delta Q^+ &= \frac{1}{2} \{ \delta Q + |\delta Q| \} = \begin{cases} \delta Q & \text{als } \delta Q > 0 \\ 0 & \text{als } \delta Q < 0 \end{cases} \\ \delta Q^- &= -\frac{1}{2} \{ \delta Q - |\delta Q| \} = \begin{cases} 0 & \text{als } \delta Q > 0 \\ -\delta Q & \text{als } \delta Q < 0 \end{cases} . \end{aligned}$$

Dus zowel  $\delta Q^+$  als  $\delta Q^-$  zijn positief en  $\delta Q^+$  wordt aan het systeem toegevoerd en  $\delta Q^-$  wordt onttrokken. Hiermee wordt (123) dus

$$(125) \quad \oint \frac{\delta Q^+}{T_1} - \oint \frac{\delta Q^-}{T_2} = \frac{1}{T_1} \oint \delta Q^+ - \frac{1}{T_2} \oint \delta Q^- = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0 ,$$

of

$$(126) \quad \frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} .$$

Aangezien hier nog steeds

$$\oint dU = 0 ,$$

blijft (119) geldig, waarmee we dan weer voor het rendement vinden

$$(127) \quad \eta = \frac{A_{\text{uit}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} ,$$

waaruit we met (126) krijgen

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_C ,$$

volgens (121). Hiermee is dus het volgende resultaat bewezen:

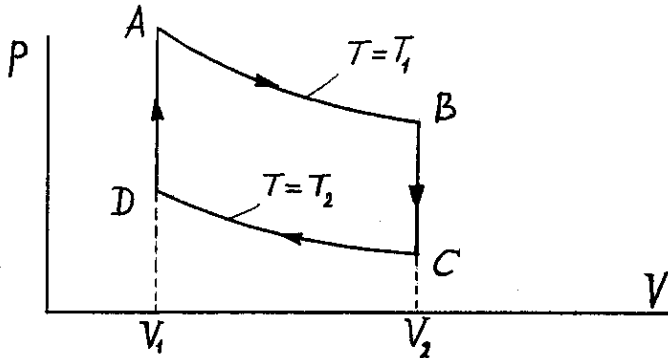
*Van alle warmtemachines werkend tussen twee reservoirs op verschillende temperaturen heeft de machine welke werkt volgens het Carnot-proces het grootste nuttig effect.*

VRAGEN

1. Neem als medium voor een Carnot-proces een ideaal gas met constante  $c_V$ . Bereken, uitgedrukt in  $T_1$ ,  $T_2$  en  $(V_A/V_B)$ :

$Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $A_{AB}$ ,  $A_{BC}$ ,  $A_{CD}$  en  $A_{DC}$ .

2.



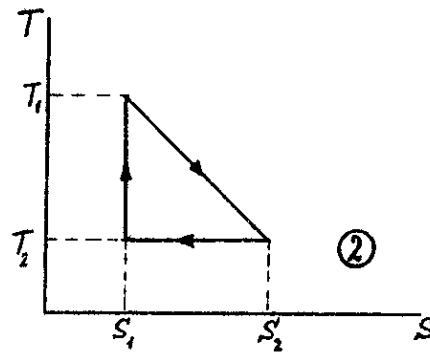
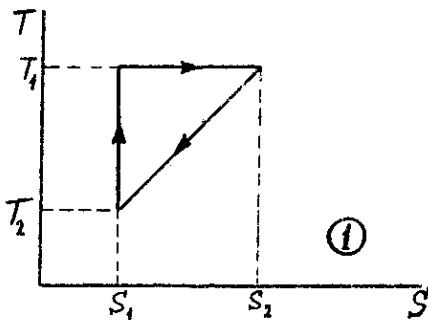
Beschouw de volgende, in bovenstaand p-V-diagram getekende, reversibele kringloop:

- A → B: isotherme expansie ( $T = T_1$ ) van  $V_1$  naar  $V_2$ ;
- B → C: isochore afkoeling ( $V = V_2$ ) van  $T_1$  naar  $T_2$ ;
- C → D: isotherme samendrukking ( $T = T_2$ ) van  $V_2$  naar  $V_1$ ;
- D → A: isochore verwarming.

Het medium is een ideaal gas met constante  $c_V$ . Bereken voor alle takken de bijbehorende  $Q$ 's en  $A$ 's (let op de tekens). Bepaal het rendement van deze kringloop en vergelijk deze met het rendement van het Carnot-proces.

3. i) Leidt de relatie voor het rendement van een Carnot-proces direct af uit een T-S-diagram.

- ii) Vergelijk de rendementen van beide hieronder in T-S-diagrammen getekende reversibele kringlopen:



Geef:  $Q_1$ ,  $Q_2$  en  $A$  in de figuren aan.

Antwoorden

1.  $Q_1 = A_{AB} = RT_1 \log(V_B/V_A)$ ,

$$A_{BC} = -A_{DA} = c_V(T_1 - T_2) ,$$

$$Q_2 = A_{CD} = -RT_2 \log(V_B/V_A) .$$

Hint: bewijs eerst dat  $(V_B/V_A) = (V_C/V_D)$ .

2.  $Q_{AB} = A_{AB} = RT_1 \log(V_2/V_1) ,$

$$Q_{BC} = -c_V(T_1 - T_2) , A_{BC} = 0 ,$$

$$Q_{CD} = A_{CD} = -RT_2 \log(V_2/V_1) ,$$

$$Q_{DA} = c_V(T_1 - T_2) , A_{DA} = 0 .$$

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 + \frac{c_V(T_1 - T_2)}{R \log(V_2/V_1)}} .$$

3.  $\eta_1 = \frac{1}{2} - \frac{T_2}{2T_1} < \eta_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} .$



HOOFDSTUK 5. ENKELE MATHEMATISCHE HULPMIDDELEN IN DE KLASSIEKE THERMODYNAMICA

5.1. Consequenties van het theorema van Euler. Gibbs-Duhem-vergelijking

Beschouw een functie van n variabelen

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) .$$

We zeggen dat  $F(\underline{x})$  een homogene functie van de eerste orde is, als

$$(1) \quad F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda F(x_1, x_2, \dots, x_n) ,$$

voor alle  $\lambda$ .

Het theorema van Euler stelt nu:

*Indien  $F(\underline{x})$  een homogene functie van de eerste orde is, kan deze altijd worden geschreven als*

$$(2) \quad F(\underline{x}) = \sum_{k=1}^n P_k x_k ,$$

waarin

$$(3) \quad P_k = \frac{\partial F(\underline{x})}{\partial x_k} .$$

Bewijs. Differentiatie van (1) naar  $\lambda$  geeft

$$(4) \quad \frac{\partial F(\lambda \underline{x})}{\partial \lambda} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F(\lambda \underline{x})}{\partial (\lambda x_k)} \frac{\partial (\lambda x_k)}{\partial \lambda} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F(\lambda \underline{x})}{\partial (\lambda x_k)} x_k = \\ = \frac{\partial}{\partial \lambda} [\lambda F(\underline{x})] = F(\underline{x}) .$$

Deze relatie moet voor alle  $\lambda$  gelden, dus ook voor  $\lambda = 1$ , in welk geval hij geeft

$$(5) \quad F(\underline{x}) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F(\underline{x})}{\partial x_k} x_k = \sum_{k=1}^n P_k x_k ,$$

volgens (3). □

Uit het feit dat de inwendige energie  $U$  een additieve grootte is, volgt dat  $U$  een homogene functie van de eerste orde in de extensieve parameters moet zijn. Immers, indien we de hoeveelheid materie met een factor  $\lambda$  vergroten, wordt ook de waarde van de inwendige energie  $U$  een factor  $\lambda$  groter. De extensieve parameters worden in dat geval ook een factor  $\lambda$  groter (de intensieve parameters veranderen dan echter niet). We gaan dit nu toepassen op een gasmengsel met  $K$  componenten. We beschouwen  $U$  dan een functie van de  $(K+2)$  extensieve parameters

$$S, V, N_1, N_2, \dots, N_K,$$

waarin  $N_1, N_2, \dots, N_K$  de aantallen grammoleculen van de verschillende componenten zijn.

Aangezien dus

$$(6) \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_K) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_K),$$

geldt volgens het theorema van Euler dat

$$(7) \quad U(S, V, N_1, \dots, N_K) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_k} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_k} V + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S, V} N_k.$$

Uit de tweede hoofdwet voor een gasmengsel en voor reversibele processen: (zie H.4, verg. (109))

$$(8) \quad dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k,$$

volgt dat

$$(9) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_k} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_k} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S, V} = \mu_k,$$

waarmee (7) overgaat in

$$(10) \quad U = U(S, V, N_1, \dots, N_K) = TS - pV + \sum_{k=1}^K \mu_k N_k.$$

Dikwijls wordt deze relatie beschouwd als de definitie van de chemische potentiaal  $\mu_k$ . Denk er aan dat de aanwezigheid van de term  $\sum \mu_k N_k$  in deze relatie essentieel is; indien deze term wordt weggelaten, geldt deze relatie beslist niet meer. De chemische (of thermodynamische) potentiaal  $\mu_k$  is een grootheid die o.a. in de metallurgie van belang is.

Evenals alle resultaten in dit hoofdstuk geldt ook de relatie (10) alleen in een evenwichtstoestand. Voor kleine, reversibele, veranderingen om die evenwichtstoestand volgt uit (10)

$$(11) \quad dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{k=1}^K (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k).$$

Door vergelijking (8) af te trekken van (11) vinden we

$$(12) \quad SdT - Vdp + \sum_{k=1}^K N_k d\mu_k = 0,$$

de Gibbs-Duhem-vergelijking, welke van groot belang is in de chemische thermodynamica.

## 5.2. Enkele materiaalcoëfficiënten

We zullen in deze paragraaf een aantal materiaalconstanten definiëren als afgeleiden van toestandsgrootheden. We zullen expliciet als onafhankelijke variabelen nemen:  $\delta f$  T en p of  $\delta f$  T en V. Dit wil dus zeggen dat U en S functies zijn van T en p of van T en V (p-V-T-systemen). De nu volgende definities en resultaten blijven ook nog geldig indien er meer onafhankelijke variabelen zijn (bijv.  $N_k$  en/of  $e_{ij}$ ), maar we laten deze afhankelijkheden stilzwijgend weg.

We definiëren achtereenvolgens:

de coëfficiënt van thermische expansie (of uitzettingscoëfficiënt)

$$(13) \quad \alpha := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ,$$

de isotherme compressibiliteit

$$(14) \quad \kappa_T := - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T ,$$

de adiabatische compressibiliteit

$$(15) \quad \kappa_S := - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S ,$$

de soortelijke warmte bij constante druk (per massa-eenheid)

$$(16) \quad c_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p ,$$

en de soortelijke warmte bij constant volume (per massa-eenheid)

$$(17) \quad c_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v .$$

We hadden al eerder afgeleid (zie (48), H. 3) dat

$$(18) \quad c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Nu geldt volgens de tweede hoofdwet

$$(19) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} (dU + pdV) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV ,$$

maar tevens geldt ( $S = S(T, V)$ )

$$(20) \quad dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV ,$$

zodat na gelijkstellen van (19) en (20) volgt

$$(21) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ,$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] .$$

In bovenstaande relaties zijn T en V de onafhankelijke variabelen en hangen S, U en p van T en V (en eventueel nog andere parameters, bijv.  $N_k$ ) af. Door nu de eerste vergelijking partieel naar V en de tweede partieel naar T te differentiëren en te bedenken dat

$$(22) \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 S(T, V, \dots)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S(T, V, \dots)}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T ,$$

leiden we af dat

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right]$$

of

$$(23) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p .$$

---

Opmerking. In het voorafgaande, o.a. in § 4.1, hebben we al enkele malen beweerd, op fysische gronden gebaseerd, dat voor een ideaal gas de inwendige energie U alleen van de temperatuur afhangt. Met (23) kunnen we dit hier ook bewijzen.

Stel

$$U = U(T, V) .$$

Uit de gaswet voor een ideaal gas:

$$p = p(V, T) = \frac{RT}{V} ,$$

volgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{p}{T} ,$$

hetgeen na substitutie in (23) levert

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 .$$

---

We kunnen met (23) ook nog de volgende, in de klassieke thermodynamica zeer bruikbare, relatie afleiden. Door substitutie van (23) in (21)<sup>2</sup> krijgen we

$$(24) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V .$$

We zullen deze betrekking in § 5.4 weer terugzien als een zogenaamde Maxwell-relatie.

Tenslotte kunnen we met (23) ook nog (18) iets verder uitwerken. We krijgen dan

$$(25) \quad c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ,$$

of met de definitie (13)

$$(26) \quad c_p - c_v = TV \alpha \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

Deze relatie is reeds veel bruikbaar dan (18), omdat  $T$ ,  $V$  en  $\alpha$  òf direct meetbaar òf bekende materiaalconstanten zijn. Alleen de term  $(\partial p / \partial T)_V$  moet nog verder worden uitgewerkt. Dit zal in een van de volgende paragrafen gebeuren.

### 5.3. Karakteristieke functies

Behalve de inwendige energie  $U$  zijn er in de thermodynamica nog een aantal andere energiefunctionalen, welke (via Legendre-transformaties) van  $U$  zijn afgeleid, in gebruik. We noemen deze karakteristieke functies. We zullen er hier drie van bespreken, te weten: de vrije energie  $F$ , de enthalpie  $H$  en de Gibbs potentiaal  $G$ . We zullen dit hier doen speciaal voor gasmengsels.

We voeren eerst in de vrije energie  $F$  door

$$(27) \quad F = U - TS .$$

Dan geldt dus, met gebruikmaking van (8), dat

$$dF = dU - Tds - SdT = Tds - pdV + \sum_k \mu_k dN_k - Tds - SdT ,$$

of

$$(28) \quad dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dN_k .$$

In tegenstelling tot  $U$ , welke volgens (8) op natuurlijke wijze afhangt van  $S$ ,  $V$  en  $N_k$ , zijn volgens (28) de natuurlijke variabelen voor  $F$ :  $T$ ,  $V$  en  $N_k$ , dus:

$$(29) \quad F = F(T, V, N_k) .$$

Aangezien  $T$  fysisch meer toegankelijk is dan  $S$ , is de functie  $F$  voor praktische problemen dikwijls bruikbaar dan  $U$ .

Uit (28) volgt

$$(30) \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_k} ; \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_k} ; \quad \mu_k = \left( \frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V} .$$

Uit (28) volgt dat voor een gas met constante samenstelling en voor  $T$  is constant

$$dF = -pdV = -\delta A ,$$

dus bij een isotherm proces is de verrichte arbeid gelijk aan de afname van de vrije energie.

De enthalpie H definiëren we door

$$(31) \quad H = U + pV .$$

Dan is:

$$(32) \quad dH = dU + pdV + Vdp = Tds + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k ,$$

dus

$$(33) \quad H = H(S, p, N_k) ,$$

en verder geldt

$$(34) \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N_k} ; V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_k} ; \mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k}\right)_{S, p} .$$

Zoals we al gezien hebben in H.3, verg. (44), luidt de eerste hoofdwet voor een gas uitgedrukt in H:

$$(35) \quad \delta Q = dH - Vdp .$$

Dit betekent dat voor een adiabatisch proces geldt voor de verandering van de enthalpie

$$(36) \quad \Delta H = H_2 - H_1 = \int_1^2 Vdp .$$

Tenslotte hebben we nog de Gibbs potentiaal (ook wel vrije enthalpie genaamd), gedefinieerd door

$$(37) \quad G = U - TS + pV .$$

Dus

$$(38) \quad dG = dU - Tds - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k ,$$

en

$$(37) \quad G = G(T, p, N_k) ,$$

en tevens

$$(40) \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_k} ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_k} ; \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{T, p} .$$

#### 5.4. Maxwell-relaties en de (-1)-regel

Door gebruik te maken van de eigenschappen van differentiaalën, speciaal het mogen verwisselen van de volgorde van twee differentiaties, kunnen een zeer

groot aantal betrekkingen tussen de afgeleiden van toestandsgrootheden worden afgeleid. Deze betrekkingen worden Maxwell-relaties genoemd. Een voorbeeld van zo'n Maxwell-relatie is

$$(41) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} .$$

De afleiding van deze relaties berust op het feit dat voor elke voldoende malen differentieerbare functie  $F(x,y,z,..)$  geldt

$$(42) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} .$$

Stel nu dat we drie parameters:  $x$ ,  $y$  en  $z$  hebben, waar tussen een relatie van de vorm

$$(43) \quad \psi(x,y,z) = \text{constant}$$

bestaat. Uit deze relatie kunnen we dan ook  $x$  als functie van  $y$  en  $z$  enz. bepalen, dus

$$(44) \quad x = x(y,z,\psi), \quad y = y(x,z,\psi), \quad z = z(x,y,\psi) .$$

Beschouw, om de gedachten te bepalen, als voorbeeld een ideaal gas, waarvoor we mogen nemen

$$(45) \quad x = p, \quad y = T, \quad z = V$$

en waarbij:

$$(46) \quad \psi = \psi(p,T,V) = \frac{pV}{T} = R .$$

Hieruit zijn dan weer  $p$  als functie van  $T$  en  $V$ , enz. te bepalen, volgens

$$(47) \quad p = p(T,V,R) = \frac{RT}{V}, \quad T = T(p,V,R) = \frac{pV}{R}, \\ v = v(p,T,R) = \frac{RT}{p} .$$

Uit (43) krijgen we voor een kleine verandering  $d\psi$ :

$$(48) \quad d\psi = 0 = \frac{\partial \psi(x,y,z)}{\partial x} dx + \frac{\partial \psi(x,y,z)}{\partial y} dy + \frac{\partial \psi(x,y,z)}{\partial z} dz = \\ = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x,y} dz .$$

Door in deze relatie  $z$  constant te houden, dus  $dz = 0$  te nemen, en vervolgens door  $dy$  te delen, vinden we

$$(49) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi,z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x,z} = 0 .$$

Uit (49) volgt dat

$$(50) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi, z} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z}} .$$

Door hierin x en y te verwisselen, vinden we

$$(51) \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi, z} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z}} .$$

Vergelijken van (50) en (51) leidt tot

$$(52) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi, z} = \left[ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi, z} \right]^{-1} .$$

Op analoge wijze als bij (50) kunnen we afleiden

$$(53) \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{\psi, x} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x, y}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_{x, z}} , \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi, y} = - \frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{y, z}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{x, y}} .$$

Uit (50) en (53) vinden we dan direct dat moet gelden

$$(54) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi, z} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{\psi, x} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi, y} = -1 ,$$

de zogenaamde (-1)-regel, welke geldt voor elk drietal variabelen x, y, z dat aan een constitutieve relatie als (43) voldoet.

Passen we deze relatie toe op het geval dat x = p, y = T en z = V, dan krijgen we

$$(55) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 .$$

Uit (50) en (55) volgt

$$(56) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = - \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} .$$

Met de definities (13) en (14) gaat (56) over in

$$(57) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} .$$

Substitueren we dit resultaat in (26) dan krijgen we

$$(58) \quad c_p - c_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} ,$$



een in de praktijk bruikbaarere relatie dan (26), omdat alle in het rechterlid voorkomende grootheden direct meetbare of bekende waarden hebben.

We besluiten deze paragraaf met het geven van enkele Maxwell-relaties. Zulke relaties kunnen bijvoorbeeld worden afgeleid uit betrekkingen als (30). Uit (30)<sup>1,2</sup> volgt bijvoorbeeld:

$$(59) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left[ - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \right] = - \frac{\partial^2 F(T,V,N)}{\partial V \partial T} = - \frac{\partial^2 F(T,V,N)}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} .$$

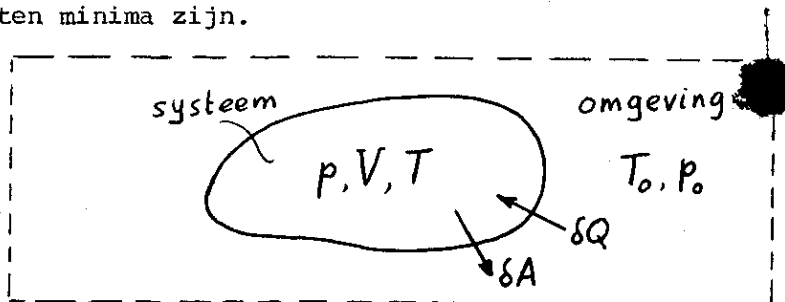
Op analoge wijze kunnen uit (30) nog worden afgeleid:

$$(60) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} .$$

We beperken ons hier tot deze relaties en de opmerking dat er nog zeer veel meer van deze relaties zijn, welke voor praktische berekeningen in de thermodynamica van zeer grote betekenis zijn. (In de oefenopgaven en op de instructies wordt hier nog uitvoerig op teruggekomen.)

### 5.5. Evenwichtscondities en stabiliteitscriteria

We hebben in het vorige hoofdstuk gezien, dat voor een volledig geïsoleerd systeem ( $\delta Q = 0$ ) na het wegnemen van constraints de entropie zijn maximale waarde aanneemt in de nieuwe evenwichtstoestand. Omgekeerd kunnen we ook de nieuwe evenwichtstoestand bepalen door het maximum, binnen een bepaalde klasse van toegestane processen, van de entropie te zoeken. Het maximaal zijn van de entropie doet hier dan dienst als een evenwichtsconditie. We zullen in deze paragraaf nog enkele soortgelijke evenwichtscondities afleiden. Het zal blijken dat in een stabiele thermodynamische evenwichtstoestand ook de karakteristieke functies  $U$ ,  $F$ ,  $H$  en  $G$  stationair zijn, maar dat hun stationaire punten minima zijn.



We beschouwen hiertoe een p-V-T-systeem (de nu volgende resultaten gelden echter ook voor algemenere systemen) in een omgeving met constante druk  $p_0$

en temperatuur  $T_0$ . Het systeem kan warmte ( $\delta Q$ ) en/of mechanische arbeid ( $\delta A$ ) met de omgeving uitwisselen. We nemen aan dat het systeem zich aanvankelijk in een evenwichtstoestand  $E_1$  bevindt, maar, bijvoorbeeld na het wegnemen van constraints, naar een nieuwe evenwichtstoestand  $E_2$  toegaat. Het proces van  $E_1$  naar  $E_2$  zal dan in het algemeen irreversibel zijn. Gedurende dit proces geldt de eerste hoofdwet voor niet-evenwichtsprocessen in de vorm (24), H.3:

$$(61) \quad \delta Q - dU - \delta A = 0 ,$$

waarin we voor  $\delta A$  echter moet lezen

$$(62) \quad \delta A = p dV ,$$

met  $p = p_i$ : de druk in het systeem.

Nu is echter altijd

$$(63) \quad \delta A = p dV \geq p_0 dV ,$$

immers, als  $p > p_0$  en als het systeem mechanische arbeid met de omgeving kan uitwisselen dan is  $dV > 0$  en als  $p < p_0$  dan is  $dV < 0$ .

Dan geldt dus ook

$$(64) \quad -A = \int_1^2 -\delta A \leq \int_1^2 -p_0 dV = -p_0 \Delta V, \quad (\Delta V = V_2 - V_1) .$$

Tevens volgt uit de tweede hoofdwet voor irreversibele processen

$$(65) \quad \Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} ,$$

of

$$(66) \quad Q = \int_1^2 \delta Q \leq T_0 \Delta S .$$

Na integratie van  $E_1$  naar  $E_2$  van (61), gevend

$$(67) \quad Q - \Delta U - A = 0 ,$$

en na substitutie hierin van (64) en (66) komen we dan uit op de ongelijkheid

$$(68) \quad \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0 .$$

Een soortgelijke relatie als (68) is ook af te leiden voor kleine, in feite infinitesimale, veranderingen om de toestand  $E_2$ . Indien  $E_2$  een (stabiele) evenwichtstoestand is, geldt echter het gelijkteken en kunnen we in plaats van (68) schrijven

$$(69) \quad dU + pdV - TdS = 0, \quad (\text{in evenwicht}) ,$$

waarin, als er mechanisch en thermisch contact met de omgeving is  $p = p_0$   
resp.  $T = T_0$ .

We gaan nu weer verder met (68), waaruit we direct al twee conclusies kunnen trekken.

Indien we tijdens het proces de totale U en totale V van het systeem constant houden (dit komt overeen met een adiabatisch proces, omdat dan volgens (61) ook  $\delta Q = 0$ ) (de U en/of V van de sub-systemen kan dan echter nog wél veranderen), dan volgt uit (68) de volgende conditie, waaruit de stabiele evenwichtstoestand  $E_2$  kan worden bepaald,

$$(70) \quad (\Delta S)_{U,V} \geq 0 .$$

Of, in woorden:

*De entropie van een systeem met constante U en V is maximaal in evenwicht.*

Op analoge wijze volgt uit (69) dat voor een systeem met constante U en V de entropie stationair is t.o.v. virtuele veranderingen om de evenwichtstoestand, of

$$(71) \quad (dS)_{U,V} = 0, \text{ in evenwicht .}$$

Een voorbeeld, waarin de conditie (70) kan worden gebruikt voor de bepaling van de toestandsparameters (daar:  $T_1$  of  $\Delta T$ ) is het voorbeeld van § 4.1 (pp. 29-32). Daar moeten we als eis stellen dat  $\Delta S$  (volgens (19), H.4) voor alle waarden van  $\Delta T \neq 0$  groter dan nul moet zijn (en gelijk aan nul voor  $\Delta T = 0$ ).

Houden we daarentegen de totale V en S van het systeem constant, dan volgt uit (68) de conditie

$$(72) \quad (\Delta U)_{S,V} \leq 0 ,$$

of:

*De inwendige energie van een systeem met constante S en V is minimaal in evenwicht.*

Op analoge wijze volgt weer uit (69)

$$(73) \quad (dU)_{S,V} = 0, \text{ in evenwicht .}$$

We kunnen nu ook nog stabiliteitscriteria, als (70) en (72), voor F, H en G afleiden.

Hiertoe houden we eerst de temperatuur T van het systeem constant. Dan geldt voor de verandering van de vrije energie F (volgens (25))

$$(74) \quad \Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S ,$$

of

$$(75) \quad \Delta U = \Delta F + T\Delta S \quad (\text{als } \Delta T = 0) ,$$

waarmee (68) wordt

$$(76) \quad \Delta F + p_0 \Delta V + (T - T_0) \Delta S \leq 0 \quad (\text{voor } \Delta T = 0) .$$

Houden we nu ook het volume van het systeem constant, dan vinden we uit (76)

$$(77) \quad (\Delta F)_{T,V} + (T - T_0) (\Delta S)_{T,V} \leq 0 .$$

We onderscheiden nu twee mogelijkheden voor het contact tussen systeem en omgeving:

a) Het systeem is in thermisch contact met de omgeving: in dat geval moet (bedenk dat  $T$  constant is en dat  $E_1$  en  $E_2$  evenwichtstoestanden zijn)

$T = T_0$  gelden en geeft (77):

$$(78) \quad (\Delta F)_{T_0,V} \leq 0 .$$

b) Het systeem is thermisch geïsoleerd van de omgeving: dan is  $\delta Q = 0$ , maar omdat ook  $\delta A = 0$  ( $dV = 0$ , immers) is dan ook volgens (61):  $dU = 0$ , of  $U$  is constant. In dat geval geeft (74)

$$(79) \quad (\Delta F)_{T,V,U} = -T(\Delta S)_{U,V,T} \leq 0 ,$$

waarbij de laatste ongelijkheid volgt uit (70).

Combinatie van (78) en (79) geeft dan dat algemeen moet gelden

$$(80) \quad (\Delta F)_{T,V} \leq 0 ,$$

of

*De vrije energie van een systeem met constante  $T$  en  $V$  is minimaal in evenwicht.*

Bovendien geldt dan ook weer

$$(81) \quad (dF)_{T,V} = 0, \text{ in evenwicht .}$$

Voor de bepaling van een stabiliteitscriterium in de enthalpie  $H$ , gedefinieerd in (31), gaan we uit van (61) in de vorm

$$(82) \quad \delta Q - \delta(U + pV) + V\delta p = \delta Q - \delta H + V\delta p = 0 .$$

We beschouwen nu een proces, waarbij de druk  $p$  constant blijft. Dan geeft

(82) na integratie van  $E_1$  naar  $E_2$ :

$$(83) \quad Q - \Delta H = 0 \quad \text{voor } \Delta p = 0 ,$$

of, met (66),

$$(84) \quad \Delta H - T_0 \Delta S \leq 0, \quad \text{voor } \Delta p = 0 .$$

Houden we nu naast  $p$  ook de entropie  $S$  van het systeem constant, dan volgt uit (84)

$$(85) \quad (\Delta H)_{p,S} \leq 0 ,$$

of

*De enthalpie van een systeem met constante  $p$  en  $S$  is minimaal in evenwicht.*

Verder geldt natuurlijk ook weer

$$(86) \quad (dH)_{p,S} = 0, \quad \text{in evenwicht .}$$

Tenslotte kunnen we ook nog, op volkomen analoge wijze als hiervoor, een stabiliteitscriterium voor de Gibbs potentiaal  $G$  (zie (37)) afleiden. We laten dit als een oefening aan de lezer zelf over en geven alleen het resultaat:

$$(87) \quad (\Delta G)_{p,T} \leq 0 ,$$

of

*De Gibbs potentiaal van een systeem met constante  $p$  en  $T$  is minimaal in evenwicht.*

En:

$$(88) \quad (dG)_{p,T} = 0, \quad \text{in evenwicht .}$$

We besluiten met nogmaals, en wellicht ten overvloede, te wijzen op het verschil in het karakter tussen relaties als (87) en (88). Conditie (87) heeft betrekking op de eindige veranderingen van  $G$  gedurende een, meestal irreversibel, proces van  $E_1$  naar  $E_2$ , terwijl (88) slaat op infinitesimale, virtuele veranderingen in  $G$  om de evenwichtstoestand  $E_2$ .

#### RECAPITULATIE

Tweede hoofdwet (reversibel) voor een gasmengsel met niet constante samenstelling

$$TdS = dU + pdV - \sum_k \mu_k dN_k .$$

Gibbs-Duhem-vergelijking

$$sdT - vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0 .$$

Uitzettingcoëfficiënt

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Isotherme compressibiliteit

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T .$$

Adiabatische compressibiliteit

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S .$$

Soortelijke warmte bij constante druk

$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p .$$

Soortelijke warmte bij constant volume

$$c_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v .$$

Verschil

$$c_p - c_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} .$$

Vrije energie

$$F = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k .$$

Enthalpie

$$H = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \sum \mu_k dN_k .$$

Gibbs potentiaal

$$G = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dN_k .$$

(-1)-regel voor p-V-T-systeem

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1, \quad \text{en} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \right]^{-1} .$$

Stabiliteitscriteria en evenwichtscondities

$$(\Delta S)_{U,V} \geq 0; \quad (dS)_{U,V} = 0 ,$$

$$(\Delta U)_{S,V} \leq 0; \quad (dU)_{S,V} = 0 ,$$

$$(\Delta F)_{T,V} \leq 0; \quad (dF)_{T,V} = 0 ,$$

$$(\Delta H)_{p,S} \leq 0; \quad (dH)_{p,S} = 0 ,$$

$$(\Delta G)_{p,T} \leq 0; \quad (dG)_{p,T} = 0 .$$

VRAGEN

1. a) Beschouw voor een gasmengsel de vrije energie  $F$  als functie van  $S$ ,  $V$ ,

$N_1, \dots, N_k$  en bewijs

i)  $dF = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k$ ;

ii)  $\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T,V}$ ;

iii)  $F = -pV + \sum \mu_k N_k$ ;

iv) m.b.v. i) t/m iii) de Gibbs-Duhem-vergelijking (12);

v)  $Td\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T}dT - pdV + \sum \mu_k dN_k$ ;

vi)  $d(pV) = SdT + pdV + \sum N_k d\mu_k$ .

b) Bewijs dat voor de Gibbs potentiaal  $G$  geldt

$$G = \sum \mu_k N_k ,$$

en bewijs hiermee weer de Gibbs-Duhem-vergelijking.

2. Voor een hypothetisch gas geldt

$$\alpha = \frac{a}{V} , \quad \kappa_T = \frac{b}{V} \quad (a,b: \text{constant}) .$$

Bepaal de toestandsvergelijking van dit gas.

3. Bewijs dat voor een  $p$ - $V$ - $T$ -systeem de reversibele veranderingen van  $U$ ,  $H$  en  $F$  kunnen worden geschreven als

$$dU = (c_p - \alpha pV)dT + (\kappa_T p - \alpha T)Vdp ,$$

$$dH = c_p dT + (1 - \alpha T)Vdp ,$$

$$dF = -(\alpha pV + S)dT + \kappa_T pVdp .$$

4. Bewijs dat de totale warmte, welke gedurende een reversibel proces met constante druk aan een  $p$ - $V$ - $T$ -systeem wordt toegevoerd gelijk is aan de verandering van de enthalpie:  $\Delta H$ .

5. Stel dat

$$dY(x_1, \dots, x_n) = C_1 dx_1 + \dots + C_n dx_n , \quad (C_k = C_k(x_1, \dots, x_n))$$

een totale differentiaal is. Bewijs dan dat

$$(*) \quad \left(\frac{\partial C_k}{\partial X_\ell}\right)_{\text{overige } X_i} = \left(\frac{\partial C_\ell}{\partial X_k}\right)_{\text{overige } X_i} .$$

Beschouw als voorbeeld de totale differentiaal

$$dw(x,y,z) = -Pdx + Mdy + Ndz ,$$

en geef alle relaties die uit (\*) volgen.

6. i) Bewijs voor een p-V-T-systeem dat

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp .$$

ii) Bewijs dat voor een ideale vloeistof, waarvoor  $\alpha = \kappa_T = 0$ , geldt

$$c_p = c_v .$$

7. Bewijs voor een p-V-T-systeem de volgende relaties:

$$i) \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$ii) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

8. i) Bewijs voor een willekeurig gas dat

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \text{ en } \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p .$$

ii) Bewijs hiermee dat voor een ideaal gas

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0 .$$

9. Bewijs voor een p-V-T-systeem de Maxwell-relaties

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p ;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T ; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T .$$

10. Beschouw het in § 4.1 beschreven voorbeeld. Schrijf voor dit voorbeeld de stabiliteitsconditie (70) uit (laat zien dat dit hier van toepassing is). Bewijs hiermee dat de eindtemperatuur in beide kamers gelijk moet zijn en bepaal deze eindtemperatuur.



Antwoorden

2.  $V = V(T,p) = aT - bp + \text{constante.}$

5.  $\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{x,z}; \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_{y,z} = -\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,z}; \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y,z} = -\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} .$

10.  $T_{\text{eind}} = \frac{m^{(1)} T_0^{(1)} + m^{(2)} T_0^{(2)}}{(m^{(1)} + m^{(2)})} .$

HOOFDSTUK 6. THERMODYNAMICA VAN HOMOGEEN VERVORMDE, LINEAIR ELASTISCHE LICHA-  
MEN

6.1. Eerste en tweede hoofdwet voor elastische lichamen in een homogene toestand

We zullen in dit hoofdstuk de klassieke, i.e. reversibele, thermodynamica van lineair elastische lichamen, die in een homogene toestand verkeren, bespreken.

Voor een lineaire theorie kunnen we uitgaan van de eerste hoofdwet in de vorm (zie H.3)

$$(1) \quad dU = \delta Q + \int_V t_{ij} de_{ij} dv ,$$

welke voor een homogene toestand ( $t_{ij}$  en  $e_{ij}$  zijn dan uniform over het gehele lichaam; de verplaatsingen zullen dan echter nog lineair van de plaats afhangen) gaat dit over in

$$(2) \quad dU = \delta Q + V t_{ij} de_{ij} .$$

Aangezien homogene elastische deformaties altijd reversibel zijn, kunnen we de entropie  $S$  invoeren door

$$(3) \quad \delta Q = T dS ,$$

waarmee we uit (2) de tweede hoofdwet voor homogene, lineair elastische lichamen in de vorm

$$(4) \quad dU = T dS + V t_{ij} de_{ij} ,$$

krijgen.

Het is dikwijls handiger om de spanningstensor te splitsen in zijn hydrostatische en deviatorische stuk volgens: (zie ook H.3, verg. (11))

$$(5) \quad t_{ij} = t'_{ij} - \frac{1}{3} t_{kk} \delta_{ij} .$$

Hiermee gaat (4) over in

$$(6) \quad dU = T dS - p dV + V t'_{ij} de_{ij} ,$$

waarin

$$(7) \quad p = - \frac{1}{3} t_{kk} ,$$

de hydrostatische druk.

Verder speelt in de thermodynamica voor elastische lichamen, de vrije energie  $F$ , gedefinieerd door

$$(8) \quad F = U - TS ,$$

dikwijls een belangrijker rol dan U. Uitgedrukt in F luidt de tweede hoofdwet

$$(9) \quad dF = -SdT + Vt_{ij}de_{ij} = -SdT - pdV + Vt'_{ij}de_{ij} .$$

Vergelijkingen als (4), (6) en (9) gelden voor het totale lichaam. Dikwijls heeft het echter voordelen om over te gaan op locale vergelijkingen (zoals we in het volgende hoofdstuk zullen zien, is dit voor niet-uniforme deformaties zelfs noodzakelijk). We voeren daartoe in de inwendige energie per massa-eenheid u, de entropie per massa-eenheid s en de vrije energie per massa-eenheid f, volgens

$$(10) \quad \begin{aligned} U &= \int_V \rho u dV = \rho u V = mu , \\ S &= \int_V \rho s dV = \rho s V = ms , \\ F &= \int_V \rho f dV = \rho f V = mf , \end{aligned}$$

geldend voor homogene toestanden. Uit bovenstaande volgt direct dat

$$(11) \quad f = u - Ts .$$

Door (4) of (9) te delen door V, krijgen we dan de tweede hoofdwet in de locale vorm:

$$(12) \quad \rho du = \rho T ds + t_{ij} de_{ij} ,$$

of

$$(13) \quad \rho df = -\rho s dT + t_{ij} de_{ij} .$$

Uit (12) volgt dat

$$(14) \quad t_{ij} = \rho \left( \frac{\partial u}{\partial e_{ij}} \right)_s , \quad T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_e ,$$

en uit (13):

$$(15) \quad t_{ij} = \rho \left( \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} \right)_T , \quad s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_e .$$

Omdat de waarde van T makkelijker experimenteel kan worden bepaald dan die van s, is het in de praktijk voordeliger om een constitutieve vergelijking voor s, als functie van T, te hebben dan omgekeerd. Dit verklaart de grotere

practische bruikbaarheid van  $f$  boven  $u$ .

Uit (12) resp. (13) volgt verder dat:

voor een adiabatisch proces:

$$(16) \quad \rho du = t_{ij} de_{ij} ,$$

en voor een isotherm proces

$$(17) \quad \rho df = t_{ij} de_{ij} .$$

Aangezien voor lineair elastische deformaties ( $t_{ij}$  is dan lineair afhankelijk van  $e_{ij}$ ), geldt

$$t_{ij} de_{ij} = d(\frac{1}{2} t_{ij} e_{ij}) ,$$

de verandering van de vervormingsenergie per volume-eenheid, kunnen we stellen dat  $\rho f$  de vervormingsenergie is voor een isotherm proces en  $\rho u$  de vervormingsenergie voor een adiabatisch proces.

Door de eerste vergelijking van (15) naar  $T$  en de tweede naar  $e_{ij}$  te differentiëren en de resultaten, na verwisseling van de volgorde van differentiëren, te vergelijken, krijgen we de Maxwell-relaties

$$(18) \quad \left( \frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_e = -\rho \left( \frac{\partial s}{\partial e_{ij}} \right)_T .$$

Op analoge wijze kunnen we uit (14) afleiden

$$(19) \quad \left( \frac{\partial t_{ij}}{\partial s} \right)_e = \rho \left( \frac{\partial T}{\partial e_{ij}} \right)_s .$$

## 6.2. Uniforme compressie

We beschouwen een elastisch lichaam onder uniforme hydrostatische druk. Dit lichaam wordt dan uniform samengedrukt. Er treedt dus alleen een volumeverandering op en geen vormverandering. De deviatorische spanningen zijn dan nul:

$$t'_{ij} = 0 ,$$

en we mogen daarom in het verloop van deze paragraaf de term  $V t'_{ij} de_{ij}$  buiten beschouwing laten.

Voor een dergelijk proces definiëren we nu de volgende coëfficiënten: de soortelijke warmte bij constant volume:

$$(20) \quad C_V = mc_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V ;$$

(in feite zouden we dus moeten schrijven

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, e'}$$

maar voor de eenvoud van de notatie en omdat dit in de literatuur gebruikelijk is, laten we de index  $e'$  weg).

de soortelijke warmte bij constante druk:

$$(21) \quad C_P = mc_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P ;$$

de compressiemodulus bij constante temperatuur:

$$(22) \quad K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T ;$$

de compressiemodulus bij constante entropie:

$$(23) \quad K_S = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S ;$$

de uitzettingscoëfficiënt:

$$(24) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .$$

In § 5.2, verg. (14) en (15), hadden we ingevoerd de compressibiliteiten  $\kappa_T$  en  $\kappa_S$ . Let op dat deze niet gelijk zijn aan  $K_T$  en  $K_S$ , maar juist de reciproke waarden zijn:

$$(25) \quad \kappa_T K_T = 1, \quad \kappa_S K_S = 1 .$$

In de elasticiteitstheorie worden de  $K$ 's gebruikt, terwijl de  $\kappa$ 's meer gebruikelijk zijn in de theorie van gassen.

We gaan nu een aantal relaties tussen de hierboven gedefinieerde coëfficiënten afleiden.

Hiertoe gaan we uit van de (-1)-regel waaruit met (22) en (24) volgt

$$(26) \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \alpha K_T .$$

Hiermee hebben we de verandering van de druk met de temperatuur bij constant blijvend volume (en vorm) uitgedrukt in de, in het algemeen bekende, materiaalsoefficiënten  $\alpha$  en  $K_T$ .

Door in bovenstaande (-1)-regel  $V$  door  $S$  of  $p$  door  $S$  te vervangen, krijgen we achtereenvolgens

$$(27) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{en} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T .$$

Hiermee wordt, volgens (20) en (21),

$$(28) \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Met (22) en (25) krijgen we dan

$$(29) \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{K_S}{K_T}.$$

Volgens (58), H.5, met (25) geldt ook

$$(30) \quad c_p - c_v = TV\alpha^2 K_T.$$

Uit (29) en (30) volgt

$$(31) \quad K_S - K_T = (c_p - c_v) \frac{K_T}{c_v} = \frac{TV\alpha^2 K_T^2}{c_v} = \frac{(c_p - c_v)^2}{TV\alpha^2 c_v}.$$

We kunnen tenslotte ook nog de verandering van de inwendige energie uitdrukken in de materiaalcoëfficiënten volgens (nog steeds bij constante vorm)

$$(32) \quad dU = TdS - pdV = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV,$$

waarbij we gebruik gemaakt hebben van de Maxwell-relatie (zie (24), H.5)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

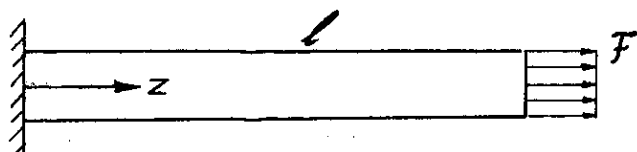
Met (20) en (26) wordt (32)

$$(33) \quad dU = mc_v dT + (\alpha TK_T - p) dV.$$

In de nu volgende paragrafen zullen we ook de vormveranderingen in rekening gaan brengen.

### 6.3. Uniforme rek

We beschouwen de uniforme uitrekking van een cilindrische staaf met lengte  $L$  en doorsnede-oppervlak  $A$ , belast door een gelijkmatig verdeelde trekkracht  $F$  in de einddoorsneden.



In dit geval is alleen de spanning  $t_{zz} \neq 0$  en wel

$$t_{zz} = F/A$$

waardoor de mechanische arbeid in (2) wordt:

$$(34) \quad \int v t_{ij} de_{ij} = FLd\varepsilon ,$$

waarin  $\varepsilon = e_{zz}$  de verlenging van de staaf in z-richting is. Geven we de staaf vanuit zijn evenwichtstoestand een kleine extra verlenging  $dL$  (door  $F \rightarrow F + dF$ ) dan is

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} ,$$

en wordt (34)

$$(35) \quad \int v t_{ij} de_{ij} = FdL .$$

Aangezien  $F$  de kracht op de staaf is, is dit juist de uitwendige mechanische arbeid die op de staaf wordt uitgeoefend (dus  $-\delta A$ ).

Opmerking. Uit de voorgaande beschouwing blijkt dat we voor  $L$ , en voor  $A$ , de waarde moeten nemen in de evenwichtstoestand, dit is de uitgerekte toestand. In een lineaire theorie mogen we hiervoor echter de oorspronkelijke (= ongedeformeerde) waarde nemen.

Met (35) gaat de tweede hoofdwet (4) over in

$$(36) \quad TdS = dU - FdL .$$

Hieruit zijn Maxwell-relaties zoals

$$(37) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_L, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S = -\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_F ,$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$$

af te leiden. We bewijzen alleen de laatste relatie en laten de bewijzen van de overige relaties als een oefening aan de lezer over (zie vraag 5).

Voor het bewijs van (37)<sup>4</sup> voeren we in de functie

$$\chi = U - TS - FL .$$

Dan volgt uit (36) dat

$$d\chi = dU - TdS - SdT - FdL - LdF = -SdT - LdF ,$$

dus

$$\chi = \chi(T, F) ,$$

en

$$S = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_F, \quad L = -\left(\frac{\partial X}{\partial F}\right)_T .$$

Door de eerste van deze relaties naar  $F$  en de tweede naar  $T$  te differentiëren verkrijgen we (37)<sup>4</sup>.

We definiëren weer een aantal materiaalcoëfficiënten (let op dat deze definities alle gelden voor het voorbeeld onder behandeling):

de lineaire uitzettingscoëfficiënt:

$$(38) \quad \alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F ,$$

de soortelijke warmte bij constante kracht:

$$(39) \quad C_F = mc_F = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F ,$$

de soortelijke warmte bij constante lengte:

$$(40) \quad C_L = mc_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L ,$$

de isotherme elasticiteitsmodulus:

$$(41) \quad E_T = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T ,$$

de adiabatische elasticiteitsmodulus:

$$(42) \quad E_S = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_S .$$

In (38) is  $\alpha_L$  de relatieve verlenging bij een temperatuursverhoging van  $1^\circ \text{K}$  van een eenheid van lengte, terwijl de eerder gedefinieerde  $\alpha$  (zie (24)) de relatieve volumevergroting per  $^\circ \text{K}$  van een volume-eenheid is. Passen we dit toe op een kubusje, waarvan elke ribbe een stukje  $dL$  langer wordt, dan wordt het uitgezette volume:

$$(L + dL)^3 = L + 3dL + 0(dL^2) .$$

Indien we kwadratische termen verwaarlozen, d.w.z. in een lineaire theorie, geldt dus

$$(43) \quad \alpha_L = \frac{1}{3} \alpha .$$

Denk er aan dat deze relatie niet-lineair niet exact geldt.

Met behulp van de (-1)-regel, Maxwell-relaties als (37) en de definities (38)-(42) kunnen de volgende relaties worden afgeleid (we laten de afleidingen als een oefening aan de lezer zelf over: (zie vraag 7)).



$$(44) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -\alpha_L A E_T ,$$

$$(45) \quad \frac{C_F}{C_L} = \frac{E_S}{E_T} , \quad C_F - C_L = T L \alpha_L^2 A E_T ,$$

$$(46) \quad E_S - E_T = \frac{T A L \alpha_L^2 E_T^2}{C_L} .$$

We zien uit de laatste relatie dat de elasticiteitsmoduli voor isotherme en voor adiabatiscie processen verschillen.

Tenslotte kunnen we uit (30), (43) en (45)<sup>2</sup> nog afleiden dat

$$(47) \quad C_F - C_L = \frac{1}{9} \frac{E_T}{K_T} (C_P - C_V) .$$

#### 6.4. Uniforme afschuiving

We hebben in de vorige twee paragrafen gezien dat er tussen  $E_S$  en  $E_T$  en tussen  $K_S$  en  $K_T$  essentiële verschillen bestaan. We zullen in deze paragraaf laten zien dat, althans in de lineaire theorie, de glijdingsmoduli in isotherme ( $G_T$ ) en in adiabatiscie processen ( $G_S$ ) gelijke waarden hebben.

De fysische oorzaak hiervoor is de volgende: De koppeling tussen thermische en mechanische processen treedt altijd op via volumeveranderingen. Nu is bij afschuiving de volumeverandering een kwadratisch effect, en dus in de lineaire theorie te verwaarlozen. Er treedt dus geen thermisch-mechanische koppeling op en dientengevolge is

$$G_S = G_T .$$

We kunnen dit ook nog als volgt aantonen: Beschouw een homogene spannings-toestand met twee hoofdspanningen  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$ . In dat geval is

$$T = T(S, \sigma_1, \sigma_2) .$$

Voor een adiabatisch proces geldt dan

$$(48) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_1}\right)_{S, \sigma_2} d\sigma_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_2}\right)_{S, \sigma_1} d\sigma_2 .$$

Voor een isotroop lichaam moeten de beide coëfficiënten in (48) gelijk zijn (immers, de temperatuursverandering t.g.v. een spanning in de ene hoofdrichting is bij isotropie gelijk aan die t.g.v. een spanning in de andere hoofdrichting). Dus

$$(49) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_1}\right)_{S, \sigma_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_2}\right)_{S, \sigma_1} .$$

Dan is

$$(50) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_1}\right)_{S, \sigma_2} (d\sigma_1 + d\sigma_2) .$$

Voor een pure afschuiving is

$$\sigma_1 = \tau \text{ en } \sigma_2 = -\tau ,$$

zodat dan (50) wordt

$$(51) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S (d\tau - d\tau) = 0 ,$$

een adiabatische afschuiving is dus tevens isotherm. Dan moet ook

$$(52) \quad G_S = G_T .$$

Formeel kunnen we (52) tenslotte ook nog als volgt bewijzen:

Voor een isotroop, lineair elastisch medium zijn er slechts twee onafhankelijke materiaalcoëfficiënten. Nemen we hiervoor E en K dan moeten we G dus hierin kunnen uitdrukken. Uit de relaties (79), (83) en (89) uit H.2, deel 1, volgt dat

$$(53) \quad G = \frac{3EK}{9K - E} .$$

Voor we verder gaan, bewijzen we eerst dat in een lineaire theorie geldt

$$(54) \quad C_F = C_P .$$

Voor het bewijs beschouwen we een adiabatische rek, waarvoor ( $T = T(S, F)$ )

$$(55) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S dF = -\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_F dF = -\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \frac{T}{C_F} dF = -\frac{L\alpha_L T}{C_F} dF ,$$

waarbij achtereenvolgens gebruik is gemaakt van de (-1)-regel, (37)<sup>4</sup>, (39) en (38). Nu geldt verder

$$F = At_{zz} = -3Ap, \quad (p = -\frac{1}{3} t_{kk} = -\frac{1}{3} t_{zz}) ,$$

waarmee (55) wordt

$$(56) \quad dT = \frac{3AL\alpha_L T}{C_F} dp = \frac{\alpha VT}{C_F} dp ,$$

want

$$V = AL \text{ en } 3\alpha_L = \alpha .$$

We kunnen echter ook  $T = T(S, p)$  beschouwen. In dat geval kan op analoge wijze als hierboven voor de adiabatische temperatuursverandering worden afgeleid:

$$(57) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dp = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p} dp = \frac{\alpha VT}{C_p} dp .$$

Vergelijken van (56) en (57) geeft dan direct

$$C_F = C_p . \quad \square$$

Let echter op dat bij dit bewijs gebruik gemaakt is van (43); dit betekent dus dat (54) alleen geldt in de benadering voor lineaire deformaties.

Met (54) kunnen we uit (47) afleiden dat

$$(58) \quad 9 \frac{C_L}{C_p} K_T - \frac{C_V}{C_p} E_T = 9K_T - E_T .$$

Uit (53), (29), (45)<sup>1</sup> en (58) vinden we dan

$$G_S = \frac{3E_S K_S}{9K_S - E_S} = \frac{3 \frac{C_p}{C_L} \frac{C_p}{C_V} E_T K_T}{9 \frac{C_p}{C_V} K_T - \frac{C_p}{C_L} E_T} = \frac{3E_T K_T}{9 \frac{C_L}{C_p} K_T - \frac{C_V}{C_p} E_T} = \frac{3E_T K_T}{9K_T - E_T} = G_T ,$$

waarmee (52) is bewezen. Aangezien deze afleiding is gebaseerd op (54), welke alleen in een lineaire theorie geldt, geldt ook bovenstaand resultaat alleen voor lineaire elastische media.

### 6.5. Warmteontwikkeling bij elastische deformaties

We beschouwen eerst een elastisch lichaam dat adiabatisch wordt samengedrukt ( $dS = 0$ ,  $t'_{ij} = e'_{ij} = 0$ ).

Dan geldt volgens (57)

$$(59) \quad dT = \frac{TV\alpha}{C_p} dp ,$$

dit is dus de temperatuursverhoging bij een adiabatische compressie.

Opmerking. De term

$$C_p dT = TV\alpha dp ,$$

is meestal veel groter dan de absolute waarde van de mechanische arbeid

$$-\delta A = -pdV .$$

(zie vraag 9).

We hebben in de vorige paragraaf gezien dat, in een lineaire theorie, de vormverandering niet bijdraagt tot de warmteontwikkeling. De deviatorische spanningen (en deformaties) beïnvloeden dus niet de temperatuur, zodat we (59) kunnen generaliseren tot een willekeurig adiabatisch proces (met  $p = -\frac{1}{3} t_{kk}$ ):

$$(60) \quad C_p dT = -\frac{1}{3} TV \alpha dt_{kk} .$$

We zien hieruit ( $C_p$ ,  $T$ ,  $V$  en  $\alpha$  zijn positief) dat de temperatuur hoger wordt bij druk ( $t_{kk} < 0$ ) en lager bij trek ( $t_{kk} > 0$ ).

Voor een niet-adiabatisch, maar wél homogeen, elastisch proces geldt voor de temperatuurstoename

$$(61) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS ,$$

of, na vermenigvuldiging met  $C_p$  en m.b.v. (57) en (21)

$$(62) \quad C_p dT = C_p \frac{TV\alpha}{C_p} dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS = TV\alpha dp + TdS = TV\alpha dp + \delta Q .$$

Dus, algemeen geldt

$$(63) \quad dT = -\frac{TV\alpha}{3C_p} dt_{kk} + \frac{\delta Q}{C_p} .$$

In plaats van in  $dt_{kk}$  kunnen we deze temperatuursverandering ook nog uitdrukken in  $de_{kk}$ . We gebruiken hiervoor uit deel I, H.2, de constitutieve vergelijking (101) voor een thermoelastisch lichaam tezamen met (84). Hieruit volgt

$$(64) \quad dt_{ij} = \frac{E_T}{(1 + \nu_T)} \left\{ e_{ij} + \frac{\nu_T}{(1 - 2\nu_T)} e_{kk} \delta_{ij} - \frac{(1 + \nu_T)}{(1 - 2\nu_T)} \frac{\alpha}{3} \delta_{ij} (T - T_0) \right\} ,$$

of

$$(65) \quad dt_{kk} = \frac{E_T}{(1 - 2\nu_T)} \{ de_{kk} - \alpha dT \} .$$

Bedenken we dat (zie (90), H.2, deel I)

$$(66) \quad \frac{E_T}{(1 - 2\nu_T)} = 3K_T ,$$

dan kunnen we (63) met (65) en (66) herschrijven tot

$$(67) \quad \left(1 - \frac{TV\alpha^2 K_T}{C_P}\right) dT = \frac{\delta Q}{C_P} - \frac{TV\alpha K_T}{C_P} de_{kk} .$$

De vergelijkingen (63) of (67) zijn voldoende om de veranderingen in de temperatuur te bepalen, omdat in de homogene toestand de spanningen, of de deformaties, volledig bepaald zijn door de randvoorwaarden.

### RECAPITULATIE

Tweede hoofdwet homogene elastische media

$$dU = Tds + vt_{ij} de_{ij} = Tds - pdv + vt'_{ij} de_{ij} ,$$

$$(Tds = \delta Q; p = -\frac{1}{3} t_{kk}; t'_{ij} = t_{ij} - \frac{1}{3} t_{kk} \delta_{ij}) ,$$

of (F = U - TS)

$$dF = -SdT + vt_{ij} de_{ij} = -SdT - pdv + vt'_{ij} de_{ij} .$$

Constitutieve vergelijkingen:

$$t_{ij} = \rho \left( \frac{\partial u}{\partial e_{ij}} \right)_s , \quad T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_e ,$$

of

$$t_{ij} = \rho \left( \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} \right)_T , \quad s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_e .$$

Soortelijke warmte bij constant volume resp. druk:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V , \quad C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P .$$

Isotherme resp. adiabatiese compressiemodulus

$$K_T = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T , \quad K_S = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S .$$

De volume resp. lineaire uitzettingscoëfficiënt

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P , \quad \alpha_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F , \quad (\alpha = 3\alpha_L) .$$

Soortelijke warmte bij constante lengte resp. kracht

$$C_L = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_L , \quad C_F = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_F .$$

Isotherme resp. adiabatiese elasticiteitsmodulus

$$E_T = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T , \quad E_S = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_S .$$

Tweede hoofdwet bij uniforme compressie

$$dU = C_V dT + (\alpha T K_T - p) dV, \quad (\delta A = p dV),$$

idem voor uniforme rek (zie vraag 8)

$$dU = C_L dT + (\alpha_L T A E_T + F) dL, \quad (\delta A = -F dL).$$

Temperatuursverandering bij homogene elastische deformaties:

$$dT = -\frac{TV\alpha}{3C_P} dt_{kk} + \frac{\delta Q}{C_P} = \frac{1}{TV\alpha^2 K_T} \left[ \frac{\delta Q}{C_P} - \frac{TV\alpha K_T}{C_P} de_{kk} \right] = \frac{\delta Q}{C_V} - \frac{TV\alpha K_T}{C_V} de_{kk}.$$

### VRAGEN

1. Geef de globale (i.e. voor het totale lichaam) versies van de constitutieve vergelijkingen (14) en (15).
2. i) Van een elastisch lichaam onder uniforme compressie wordt de druk quasi-statisch en isotherm opgevoerd van  $p_0$  tot  $p_1$ . Bereken de door het lichaam verrichte arbeid  $A$ .  
 ii) Dezelfde vraag voor een uniform gerekte staaf, waarvoor de kracht  $F$  toeneemt van  $F_0$  tot  $F_1$ .
3. Bewijs dat voor een uniforme compressie

$$i) \quad dV = \alpha V dT - \frac{V}{K_T} dp; \quad dS = \frac{C_P}{T} dV - \alpha V dp.$$

$$ii) \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad K_T = -\rho \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T.$$

- iii) Welke van de volgende coëfficiënten worden groter als de massa van het lichaam groter wordt en welke niet:

$$C_P, C_V, K_T, K_S \text{ en } \alpha ?$$

4. Ga uit van de eerste hoofdwet in de vorm

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Beschouw een uniform gerekte staaf in evenwicht onder een kracht  $F$ . Beschouw een kleine verandering in deze toestand ( $F \rightarrow F + dF$ ,  $L \rightarrow L + dL$  etc.) en geef uitdrukkingen voor  $\delta Q$ ,  $dU$  en  $\delta A$  voor achtereenvolgens

- i) adiabatiscche,
  - ii) isotherme,
  - iii) constante-kracht ( $dF = 0$ ),
  - iv) constante-lengte ( $dL = 0$ ),
- veranderingen.

5. Beschouw een uniform gerekte staaf. Geef uitgaande van de tweede hoofdwet en de definities

$$F = U - TS, H = U - FL, \chi = U - TS - FL,$$

uitdrukkingen voor:

$$dU, dF, dH \text{ en } d\chi.$$

Leid hiermee de Maxwell-relaties (37) af.

6. Bewijs dat voor een uniforme rek geldt

$$dL = L\alpha_L dT + \frac{L}{AE_T} dF,$$

en

$$dS = C_F \frac{dT}{T} + L\alpha_L dF.$$

7. Bewijs de relaties (44) t/m (46).

8. Bewijs dat voor een uniforme rek de tweede hoofdwet kan worden geschreven als

$$dU = C_L dT + (\alpha_L T A E_T + F) dL.$$

9. Beschouw de opmerking op pagina 86.

Bewijs dat voor een adiabatiscche compressie

$$-\delta A = -pdV = \frac{V}{K_S} pdp,$$

en vergelijk de numerieke waarden van  $C_p dT$  en  $-\delta A$  voor het geval dat

$$T = 300^\circ \text{K}, \alpha = 5 \times 10^{-5} (\text{K})^{-1},$$

$$p = 500 \text{ atm} (\approx 5 \times 10^7 \text{ N/m}^2), K_S = 10^{12} \text{ N/m}^2.$$

Bevestigt dit resultaat de in bovengenoemde opmerking gedane uitspraak?

10. i) Bewijs dat voor een willekeurige, homogeen elastische deformatie geldt

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \alpha K_T dV .$$

(Bedenk dat  $\frac{\partial S}{\partial e_{ij}} = 0$ .)

ii) Bepaal, voor een elastisch lichaam met constante  $C_V$ ,  $\alpha$  en  $K_T$  de verandering in  $S$  bij een proces van  $(T_1, V_1)$  naar  $(T_2, V_2)$ .

iii) Bewijs dat voor een adiabatische deformatie geldt

$$dT = - \frac{\alpha T K_T}{C_V} dV .$$

iv) Druk, m.b.v. vraag 3i),  $dT$  uit in  $dp$ .

v) Leidt door de resultaten van iii) en iv) te vergelijken de relatie (30) af.

Antwoorden

$$1. t_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial U}{\partial e_{ij}} \right) S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial e_{ij}} \right) T'$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) e', \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) e .$$

$$2. i) A = - \frac{V}{2K_T} (p_1^2 - p_0^2); \quad ii) A = - \frac{1}{2\alpha E_T} (F_1^2 - F_0^2) .$$

3. iii) Wél:  $C_P$ ,  $C_V$ , Niet:  $K_T$ ,  $K_S$  en  $\alpha$ .

$$4. i) \quad \delta Q = 0; \quad dU = -\delta A = F dL .$$

$$ii) \quad \delta Q = \alpha_L T \alpha E_T dL; \quad dU = (\alpha_L T \alpha E_T + F) dL; \quad \delta A = -F dL .$$

$$iii) \quad \delta Q = \left[ \frac{C_L}{L \alpha_L} + \alpha_L T \alpha E_T \right] dL; \quad dU = \left[ \frac{C_L}{L \alpha_L} + \alpha_L T \alpha E_T + F \right] dL; \quad \delta A = -F dL .$$

$$iv) \quad dU = \delta Q = C_L dT; \quad \delta A = 0 .$$

$$10. ii) \quad \Delta S = S_2 - S_1 = C_V \log(T_2/T_1) + \alpha K_T (V_2 - V_1) .$$



## HOOFDSTUK 7. DE THERMODYNAMICA VAN NIET-HOMOGENE TOESTANDEN EN IRREVERSIBELE PROCESSEN

### 7.1. Inleiding

In tegenstelling tot de vorige hoofdstukken, zullen we ons hier bezighouden met thermodynamische processen, welke niet-omkeerbaar (irreversibel) zijn en gedurende welke het systeem zich in een niet-homogene toestand mag bevinden. In feite is elk proces dat in de natuur optreedt irreversibel; alleen voor bepaalde geïdealiseerde modellen kunnen reversibele processen optreden. Een voorbeeld hiervoor is het zuiver elastische lichaam.

De ontwikkeling van deze theorie is, in tegenstelling tot de klassieke thermodynamica, van zeer recente datum (in feite pas van de laatste 30 à 40 jaar). Een toepassingsgebied van deze moderne theorie ligt, zoals we verderop in dit hoofdstuk zullen zien, in het opstellen van constitutieve vergelijkingen voor bepaalde klassen van materialen. De klassieke thermodynamica is alleen toepasbaar als  $\partial/\partial t = \partial/\partial \underline{x} = 0$ , terwijl er ook geen geleiding mag plaatsvinden. Dit betekent o.a. dat alleen uniforme temperaturen toelaatbaar zijn. Dit is natuurlijk niet bevredigend. Daarom zijn we genoodzaakt de thermodynamica uit te breiden tot niet-homogene toestanden en niet-omkeerbare processen. Als inleidingen op het meest algemene geval bespreken we echter eerst achtereenvolgens: irreversibele, homogene processen en niet-homogene reversibele processen (elasticiteit).

### 7.2. Homogene, irreversibele processen

We gaan uit van de eerste hoofdwet in de algemene vorm (zie (1), H.3)

$$(1) \quad \dot{K} + \dot{U} = P + \phi ,$$

welke altijd, dus ook voor irreversibele processen, geldt.

We voeren in een nieuwe grootheid  $D$ , gedefinieerd door

$$(2) \quad D := T\dot{S} - \phi ,$$

welke we de interne dissipatie noemen. In de klassieke thermodynamica, dus voor reversibele processen, is  $D = 0$ .

Doordat we ervan zijn uitgegaan dat het systeem in een homogene toestand verkeert (d.w.z. in elk punt heeft  $T$ , en  $S$  en  $\phi$ , dezelfde waarde) geldt de definitie (2) voor het gehele systeem.

We definiëren de entropie-productie  $J$  door

$$(3) \quad J := \frac{D}{T} = \dot{S} - \frac{\phi}{T} ,$$

ook weer geldend voor het gehele systeem.

We postuleren nu de tweede hoofdwet als

$$(4) \quad D = T\dot{S} - \dot{\phi} \geq 0 ,$$

of, omdat  $T > 0$ ,

$$(5) \quad J = \dot{S} - \frac{\dot{\phi}}{T} \geq 0 .$$

Deze ongelijkheid wordt de Clausius-Duhem-ongelijkheid genoemd. We wijzen erop dat voor kleine veranderingen in de toestand deze ongelijkheid overeenkomt met

$$(6) \quad TdS \geq \delta Q .$$

We noemen een proces omkeerbaar of reversibel indien

$$(7) \quad D = 0 ,$$

of, wat gelijkwaardig is, als:

$$(8) \quad J = 0 \text{ of } TdS = \delta Q .$$

In alle andere gevallen is het proces irreversibel.

Met de twee relaties (1) en (4) hebben we de twee hoofdwetten van de thermodynamica voor irreversibele processen van systemen, welke steeds in een homogene toestand verkeren, geformuleerd.

Door met (1)  $\dot{\phi}$  en vervolgens met ((3), H.1)

$$\dot{K} = \dot{P} - \dot{\Sigma} = \dot{P} - v t_{ij} v_{i,j} ,$$

$\dot{K}$  te elimineren, kunnen we de tweede hoofdwet nog in een meer bruikbare vorm schrijven:

$$(9) \quad D = T\dot{S} - \dot{K} - \dot{U} + \dot{P} = T\dot{S} - \dot{U} + v t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Door invoering van de vrije energie  $F$ :

$$F = U - TS ,$$

kunnen we dit tenslotte nog herleiden tot

$$(10) \quad -\dot{F} - S\dot{T} + v t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Het voordeel van deze formulering boven (9) is dat hierin  $T$  en  $v_{i,j}$  de natuurlijke variabelen zijn, terwijl in (9) dat  $S$  en  $v_{i,j}$  zijn, waarbij de temperatuur  $T$  een experimenteel veel makkelijker te meten grootte is dan de entropie  $S$ .

Aangezien de relatie (10) een ongelijkheid is en geen gelijkheid, ontstaat hier de vraag of we uit deze ongelijkheid nog conclusies kunnen trekken omtrent het proces onder beschouwing. Teneinde hiertoe wel in staat te zijn, zullen we gebruik maken van het volgende postulaat:

*De ongelijkheid (10) moet gelden voor elk, mogelijk thermodynamisch proces.*

Dit betekent dat (10) niet alleen moet gelden voor het speciale proces onder beschouwing, maar ook voor elk ander proces dat binnen de restricties welke aan de toestandsgrotheden moeten worden opgelegd (bijv.  $T > 0$ ) mogelijk is. Hoe we met dit postulaat uit de ongelijkheid (10) inderdaad zekere conclusies kunnen trekken, zullen we toelichten aan het voorbeeld van een homogene stroming van een visceuze, niet-compressibele vloeistof. We karakteriseren een dergelijk medium door de volgende keuze van onafhankelijke variabelen:

de snelheidsgradiënt  $v_{i,j}$ ,

de temperatuur  $T$ ,

welke we beide uniform veronderstellen.

We hebben dan dus dat

$$\begin{aligned} F &= F(v_{i,j}, T) , \\ (11) \quad S &= S(v_{i,j}, T) , \\ t_{kl} &= t_{kl}(v_{i,j}, T) . \end{aligned}$$

Met de kettingregel vinden we uit (11)<sup>1</sup>

$$(12) \quad \dot{F} = \frac{\partial F}{\partial v_{i,j}} \dot{v}_{i,j} + \frac{\partial F}{\partial T} \dot{T}, \quad (\dot{v}_{i,j} = \frac{d}{dt}(v_{i,j})) .$$

Invullen van (12) in de ongelijkheid (10) geeft

$$(13) \quad - \frac{\partial F}{\partial v_{i,j}} \dot{v}_{i,j} - \left( \frac{\partial F}{\partial T} + S \right) \dot{T} + v t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Deze ongelijkheid moet gelden voor elk mogelijk proces, dus ook voor het volgende tijdsafhankelijke proces: (lopend van  $t = t_i$  tot  $t = t_f$ )

$$(14) \quad T = T_0 + \alpha(t - t_0), \quad v_{i,j} = v_{0i,j} + \beta_{ij}(t - t_0) ,$$

waarin  $\alpha$  en  $\beta_{ij}$  willekeurige constanten zijn (binnen de restrictie dat  $T > 0$  moet blijven), terwijl ook  $t_0$  een willekeurig tijdstip tijdens het proces is (dus niet persé het begintijdstip).

Uit (14) volgt

$$(15) \quad \dot{T} = \alpha \text{ en } \dot{v}_{i,j} = \beta_{i,j} ,$$

wat na substitutie in (13) leidt tot

$$(16) \quad - \frac{\partial F}{\partial v_{i,j}} \beta_{ij} - \left( \frac{\partial F}{\partial T} + S \right) \alpha + v t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Deze ongelijkheid moet ook gelden voor  $\beta_{ij} = 0$  en ook op het tijdstip  $t = t_0$ , in welk geval hij luidt

$$(17) \quad - \left[ \frac{\partial F(v_{0i,j}, T_0)}{\partial T_0} + S(v_{0i,j}, T_0) \right] \alpha - [v_0 t_{0ij} v_{0i,j}] \geq 0 .$$

Aangezien de termen tussen [ ] onafhankelijk zijn van  $\alpha$  kan aan de ongelijkheid (17) alleen dan voor alle  $\alpha$  zijn voldaan als

$$(18) \quad \frac{\partial F(v_{0i,j}, T_0)}{\partial T_0} + S(v_{0i,j}, T_0) = 0 .$$

Omdat echter ook voor  $t_0$  elk tijdstip gedurende het proces mag worden genomen, d.w.z. dat  $v_{0i,j}$  en  $T_0$  dus ook willekeurig mogen worden gekozen, moet (18) voor elke  $t$  gelden, waaruit volgt dat

$$(19) \quad \frac{\partial F(v_{i,j}, T)}{\partial T} + S(v_{i,j}, T) = 0 ,$$

of

$$(20) \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T} .$$

Met (20) reduceert (16) tot

$$(21) \quad - \frac{\partial F}{\partial v_{i,j}} \beta_{ij} + v t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Door wederom (21) te nemen voor  $t = t_0$ , waarna het linkerlid een lineaire vorm in  $\beta_{ij}$  wordt, kunnen we op analoge wijze als hiervoor bewijzen dat

$$(22) \quad \frac{\partial F}{\partial v_{i,j}} = 0 .$$

De vrije energie  $F$ , en volgens (20) geldt dat dan ook voor de entropie  $S$ , mag dus niet van  $v_{i,j}$  afhangen. Dus

$$(23) \quad F = F(T) \quad \text{en} \quad S = S(T) .$$

Met (22) blijft van de ongelijkheid (21) alleen nog over

$$(24) \quad t_{ij} v_{i,j} \geq 0 .$$

Terwijl volgens (20)  $S$  door  $F$  bepaald is, is uit (24)  $t_{ij}$  niet volledig een-

duidelijk te bepalen. Alhoewel (24) wel zekere restricties oplegt, zijn er toch nog oneindig veel constitutieve vergelijkingen mogelijk, welke aan (24) voldoen. Een voorbeeld is de constitutieve vergelijking voor een incompressibele Navier-Stokes vloeistof, zoals gegeven in Deel I, § 2.3, verg. (18):

$$(25) \quad t_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu v_{(i,j)} \quad , \quad v_{i,i} = 0 \quad .$$

Hiervoor is

$$(26) \quad t_{ij} v_{i,j} = -p v_{i,i} + 2\mu v_{(i,j)} v_{(i,j)} = 2\mu v_{(i,j)} v_{(i,j)} \quad ,$$

immers,  $v_{i,i} = 0$ , voor een incompressibel materiaal. De ongelijkheid (24) wordt dan

$$(27) \quad \mu v_{(i,j)} v_{(i,j)} \geq 0 \quad ,$$

waaraan is voldaan als voor de viscositeitscoëfficiënt  $\mu$  geldt

$$(28) \quad \mu \geq 0 \quad .$$

De coëfficiënt  $\mu$  mag eventueel nog wel van T afhangen.

De term

$$\mu v_{(i,j)} v_{(i,j)}$$

is de dissipatiëwarmte per volume-eenheid. Als  $\mu > 0$  is deze positief; het proces is dan irreversibel. Als  $\mu = 0$  (ideale vloeistof) is deze nul en geldt in (10) het gelijkteken; het proces is dan wel reversibel.

### 7.3. Niet-homogene, reversibele processen

We gaan nu over op de algemene thermodynamica, welke ook geldig is voor niet-homogene toestanden. Hierbij moet echter aan één restrictie worden voldaan. Zoals we zo dadelijk zullen laten zien, moeten we voor niet-homogene toestanden overgaan op locale grootheden. We kunnen dus niet meer spreken van de temperatuur van een systeem, omdat deze van punt tot punt kan verschillen, maar van de temperatuur (en evenzo entropie etc.) in een bepaald punt van het systeem. Hiervoor is het natuurlijk wel noodzakelijk dat er zo'n locale temperatuur en entropie bestaat. In het voorafgaande, klassieke, deel hebben we gezien dat de temperatuur, en ook de entropie, gemiddelde statistische grootheden zijn, waarbij de middeling plaatsvindt over een groot aantal moleculen. Zo is de temperatuur bijvoorbeeld de gemiddelde kinetische energie van een groot aantal moleculen. Indien nu de kinetische energie van molecuul tot molecuul zeer sterk verschilt, kunnen we geen gemiddelde bepalen en kunnen we dus ook geen temperatuur definiëren. Hieruit volgt dat de nu volgende methode niet meer mag worden toegepast, indien de toestandsgrootheden van plaats

tot plaats te sterk veranderen, d.w.z. indien de karakteristieke lengte van de veranderingen in de orde van grootte van moleculaire afstanden komt te liggen. Dit kan bijvoorbeeld optreden bij zeer sterk verdunde gassen (plasma's) en bij schokgolven. Met deze gevallen zijn we aan de grenzen van de moderne thermodynamica gekomen.

In het vervolg zullen we aannemen dat alle toestandsgrootheden voldoende glad verlopen over het systeem om locale grootheden te mogen invoeren. Locale grootheden zijn gemiddelde grootheden: gemiddeld over een gebiedje dat groot t.o.v. de moleculaire afstanden is (dus veel moleculen bevat), maar klein t.o.v. de afmetingen van het systeem. Op deze manier hebben we een systeem, dat in feite altijd discreet, want bestaande uit afzonderlijke moleculen, is, geschematiseerd tot een continu systeem. In ieder punt van het systeem kunnen we dan een locale temperatuur, entropie etc. aangeven. Deze aanpak is de grondslag van de gehele continuumsfysica.

We gaan weer uit van de eerste hoofdwet in de vorm

$$\dot{K} + \dot{U} = P + \dot{\Phi} ,$$

en we gebruiken hierin (voor de definities van de nu volgende grootheden zie § 1.4, Deel I)

$$\begin{aligned} \dot{\Phi} &= \int_V \rho r dV - \int_S h_i n_i dS , \\ (29) \quad P - \dot{K} &= \Sigma = \int_V t_{ij} v_{i,j} dV, \quad U = \int_V \rho u dV , \end{aligned}$$

waarmee we krijgen

$$(30) \quad \int_V \rho \dot{u} dV = \int_V t_{ij} v_{i,j} dV + \int_V \rho r dV - \int_S h_i n_i dS .$$

De in deze paragraaf te beschrijven theorie is gebaseerd op een tweetal postulaten, waarvan de eerste luidt:

Postulaat I: De relatie (30) geldt voor elk, materieel, volumelement van het systeem.

Dit houdt dus in dat in (30)  $V$  niet alleen staat voor het totale volume van het systeem, maar ook voor elk materieel deelvolumen ervan. Deze bewering wordt in de gehele continuumsfysica algemeen aanvaard.

Indien (30) moet gelden voor elk deelvolume  $V$  met rand  $S$ , geldt het ook in elk punt. Nadat we eerst nog de laatste integraal in (30) m.b.v. Gauss als oppervlakte-integraal hebben geschreven:

$$\int_S h_{i,n_i} dS = \int_V h_{i,i} dV ,$$

leidt dit tot de locale eerste hoofdwet:

$$(31) \quad \rho \dot{u} = t_{ij} v_{i,j} + \rho r - h_{i,i} .$$

In woorden zegt deze wet: de verandering per seconde van de inwendige energie-dichtheid is gelijk aan de per seconde door de mechanische spanningen verrichte arbeid ( $t_{ij} v_{i,j}$ ) plus de door een warmtebron per seconde toegevoerde warmte ( $\rho r$ ) min de aan de rand per seconde uitstromende warmteflux ( $h_{i,i}$ ).

Voor we het tweede postulaat kunnen formuleren, voeren we eerst in de locale entropie of entropie-dichtheid  $s$  door

$$(32) \quad S = \int_V \rho s dV$$

en definiëren we de entropie-productie  $J$  door

$$(33) \quad J := \int_V \rho \dot{s} dV - \int_V \frac{\rho r}{T} dV + \int_S \frac{h_{i,n_i}}{T} dS .$$

Met Gauss kunnen we dit nog schrijven als

$$(34) \quad J = \int_V \left[ \rho \dot{s} - \frac{\rho r}{T} + \left( \frac{h_i}{T} \right)_{,i} \right] dV .$$

Het tweede postulaat luidt nu als volgt:

Postulaat II: Voor de entropie-productie  $J$  geldt

$$(35) \quad J \geq 0$$

voor elk, materieel, volume-element van het systeem.

Opmerking. In de vorige paragraaf hadden we gezien dat voor homogene toestanden de eisen:

$$D \geq 0 \quad \text{en} \quad J \geq 0 ,$$

gelijkwaardig waren. Hier is dat echter beslist niet meer het geval. Het zal

op dit moment echter niet duidelijk zijn, waarom de keuze  $J \geq 0$  gemaakt is i.p.v.  $D \geq 0$ . We kunnen op de grondslagen hiervan op dit moment niet dieper ingaan en we moeten volstaan met de, overigens zeer belangrijke, constatering dat toepassen van (35), althans voor de hierna te beschouwen klassen van problemen, leidt tot fysisch zeer aanvaardbare resultaten, terwijl toepassing van  $D \geq 0$  tot fysisch onaanvaardbare resultaten, voor bijvoorbeeld de warmtegeleiding, leidt.

We wijzen er tenslotte nog op dat (35), met  $J$  volgens (34), niet, en dit in tegenstelling tot postulaat I, door iedereen als de enige juiste waarheid wordt aanvaard. Door verschillende onderzoekers op dit gebied zijn nog veranderingen en/of generalisaties in deze formulering voorgesteld. Voor het doel van dit college is postulaat II in deze vorm echter volledig aanvaardbaar.

Door in te voeren de entropie-productiedichtheid  $\sigma$  door

$$(36) \quad J = \int_V \rho \sigma dV ,$$

kan (35) worden geschreven als

$$(37) \quad \int_V \rho \sigma dV = \int_V \left[ \rho \dot{s} - \frac{\rho r}{T} + \left( \frac{h_i}{T} \right)_{,i} \right] dV \geq 0 .$$

Aangezien dit voor elk deelvolumen  $V$  moet gelden, volgt hieruit

$$(38) \quad \sigma = \dot{s} + \frac{1}{\rho} \left( \frac{h_i}{T} \right)_{,i} - \frac{r}{T} \geq 0 ,$$

de locale tweede hoofdwet of locale Clausius-Duhem-ongelijkheid.

De twee wetten (31) en (38) vormen de basis van de moderne thermodynamica van niet-homogene processen.

Met de eerste hoofdwet (31) kunnen we  $r$  uit (38) elimineren. We krijgen dan ( $\rho$  en  $T$  zijn altijd positief)

$$(39) \quad \rho T \sigma = -\rho \dot{u} + t_{ij} v_{i,j} + \rho T \dot{s} - \frac{h_i T_{,i}}{T} \geq 0 .$$

Door in te voeren de vrije-energiedichtheid  $f$  volgens

$$(40) \quad f = u - Ts ,$$

en hiermee  $u$  uit (39) te elimineren, kunnen we overgaan van de variabele  $s$  op de variabele  $T$ . Hiermee krijgen we de entropie-ongelijkheid in zijn uiteindelijke vorm



$$(41) \quad \rho T \dot{\sigma} = -\rho \dot{f} - \rho s \dot{T} + t_{ij} v_{i,j} - \frac{h_{i,T,i}}{T} \geq 0 .$$

Het bovenstaande resultaat geldt algemeen, d.w.z. zowel voor reversibele als voor irreversibele processen. In deze paragraaf zullen we ons echter beperken tot reversibele processen. Een proces is reversibel, indien de entropieproductie  $\sigma$  gelijk aan nul is, d.w.z. indien in (41) het gelijktteken geldt. Dus, voor een reversibel proces geldt

$$(42) \quad \sigma = 0 ,$$

of

$$(43) \quad -\rho \dot{f} - \rho s \dot{T} + t_{ij} v_{i,j} - \frac{h_{i,T,i}}{T} = 0 .$$

We zullen dit resultaat gebruiken om aan te tonen dat de deformaties, ook niet homogene, van een puur elastisch lichaam, d.w.z. zonder warmtegeleiding ( $\rightarrow$  dissipatie  $\rightarrow$  irreversibiliteit), altijd reversibel zijn en om de constitutieve relaties voor een dergelijk medium af te leiden.

Een elastisch medium zonder warmtegeleiding wordt gekarakteriseerd door de volgende keuze van onafhankelijke variabelen:

de positie-gradiënt  $x_{i,\alpha}$ ,  
de temperatuur  $T$ .

Hierin staat  $x_{i,\alpha}$  voor

$$(44) \quad x_{i,\alpha} = \frac{\partial x_i(X,t)}{\partial X} ,$$

waarin  $x_i$  ( $i = 1,2,3$ ), de momentane, ruimtelijke of Euler coördinaten zijn en  $X_\alpha$  ( $\alpha = 1,2,3$ ), de oorspronkelijke, materiële of Lagrange coördinaten.

Op grond van bovenstaande keuze hebben we dus

$$(45) \quad \begin{aligned} f &= f(x_{i,\alpha}, T) , \\ s &= s(x_{i,\alpha}, T) , \\ t_{kl} &= t_{kl}(x_{i,\alpha}, T) . \end{aligned}$$

Zoals we in een van de volgende paragrafen zullen zien, is de eigenschap dat het lichaam geen warmte kan geleiden in rekening gebracht door het niet opnemen in bovenstaande lijst van onafhankelijke variabelen van de temperatuursgradiënt  $T_{,i}$ .

Door differentiatie naar de tijd  $t$  van (44) vinden we met

$$(46) \quad \dot{x}_i = \frac{\partial x_i(X,t)}{\partial t} = v_i ,$$

dat

$$(47) \quad \frac{d}{dt} x_{i,\alpha} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial x_i(X,t)}{\partial X_\alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \left( \frac{\partial x_i(X,t)}{\partial t} \right) = \frac{\partial v_i}{\partial X_\alpha} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial X_\alpha} = v_{i,j} x_{j,\alpha},$$

of

$$(48) \quad v_{i,j} = v_{i,\alpha} X_{\alpha,j} = \dot{x}_{i,\alpha} X_{\alpha,j},$$

waarin

$$(49) \quad X_{\alpha,j} = \frac{\partial X_\alpha(x,t)}{\partial x_j}.$$

Differentiëren van  $f$ , gegeven door (45)<sup>1</sup>, geeft dan

$$(50) \quad \dot{f} = \frac{\partial f}{\partial x_{i,\alpha}} \dot{x}_{i,\alpha} + \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} = \frac{\partial f}{\partial x_{i,\alpha}} x_{j,\alpha} v_{i,j} + \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T}.$$

Met (50) wordt (43)

$$(51) \quad [t_{ij} - \rho \frac{\partial f}{\partial x_{i,\alpha}} x_{j,\alpha}] v_{i,j} - \rho [s + \frac{\partial f}{\partial T}] \dot{T} = 0,$$

waarbij we gebruik gemaakt hebben van het feit dat voor een niet-warmtegeleidend lichaam

$$h_i = 0.$$

Aan (51) moet worden voldaan door elk toelaatbaar thermodynamisch proces. We stellen nu weer

$$(52) \quad T = T_0 + \alpha(t - t_0), \quad x_{i,\alpha} = x_{0i,\alpha} + \beta_{i\alpha}(t - t_0),$$

waarin  $\alpha$  en  $\beta_{i\alpha}$  constanten zijn.

Hiermee zijn

$$(53) \quad \dot{T} = \alpha, \quad \dot{x}_{i,\alpha} = \beta_{i\alpha}, \quad v_{i,j} = \beta_{i\alpha} X_{\alpha,j},$$

waarmee (51) wordt

$$(54) \quad [t_{ij} - \rho \frac{\partial f}{\partial x_{i,\alpha}} x_{j,\alpha}] X_{\beta,j} \beta_{i\beta} - \rho [s + \frac{\partial f}{\partial T}] \alpha = 0.$$

Op analoge wijze als in de vorige paragraaf kunnen we hier weer bewijzen dat de termen tussen [ ] nul moeten zijn, waaruit volgt

$$(55) \quad s = - \frac{\partial f}{\partial T},$$

$$t_{ij} = \rho \frac{\partial f}{\partial x_{i,\alpha}} x_{j,\alpha}.$$

Hiermee is exact aan de gelijkheid (43) voldaan en hiermee is dan tevens bewezen dat elk thermodynamisch proces in een elastisch lichaam, dat niet warmtegeleidend is, reversibel is.

In bovenstaand verhaal hoeft de temperatuur niet uniform te zijn. Indien er een temperatuursgradiënt is, zal er in het algemeen een warmtestroom ontstaan, doch deze is in het bovenstaande verhaal verwaarloosd. Hiervoor kunnen twee redenen zijn:

- i) de warmtegeleidingscoëfficiënt is klein,
- ii) de temperatuursgradiënt is klein.

Een thermo-elastisch medium met warmtegeleiding zal in een van de volgende paragrafen worden besproken; we zullen dan zien dat we in dat geval wel irreversibiliteit krijgen.

#### 7.4. Het algemene proces

We gaan nu algemene, d.w.z. dissipatieve (i.e. irreversibele) en niet-homogene, processen beschouwen. In dat geval is de basisrelatie de ongelijkheid (41):

$$(57) \quad \rho T \dot{\sigma} = -\rho \dot{f} - \rho s \dot{T} + t_{ij} v_{i,j} - \frac{h_i T_{,i}}{T} \geq 0 .$$

Op basis van deze ongelijkheid kunnen voor tal van klassen van materialen de, reversibele, constitutieve vergelijkingen (zoals bijvoorbeeld (55) en (56)) worden afgeleid plus restricties worden gegeven voor de dissipatieve, irreversibele, constitutieve vergelijkingen.

We zullen dit hier in het kort toelichten (in de volgende paragrafen wordt hierop uitvoeriger ingegaan) aan het in de vorige paragraaf beschreven elastische materiaal, maar nu met warmtegeleiding. In dat geval is dus  $h_i \neq 0$ . Met (55) en (56) blijft dan van (57) over

$$(58) \quad -h_i T_{,i} \geq 0 .$$

Hieruit is niet een eenduidige relatie voor  $h_i$  te bepalen, maar wel is het zo dat aan (58) is te voldoen door bijvoorbeeld te nemen

$$(59) \quad h_i = -k T_{,i} ,$$

waarmee (58) wordt

$$(60) \quad k T_{,i} T_{,i} \geq 0 ,$$

waaraan is voldaan als

$$(61) \quad k \geq 0 .$$

De vergelijking (59) wordt de wet van Fourier genoemd en de coëfficiënt  $k$  heet de warmtegeleidingscoëfficiënt.

Indien  $k > 0$ , dan is ook

$$(62) \quad \sigma = \frac{kT_{,i}T_{,i}}{\rho T^2} > 0 ,$$

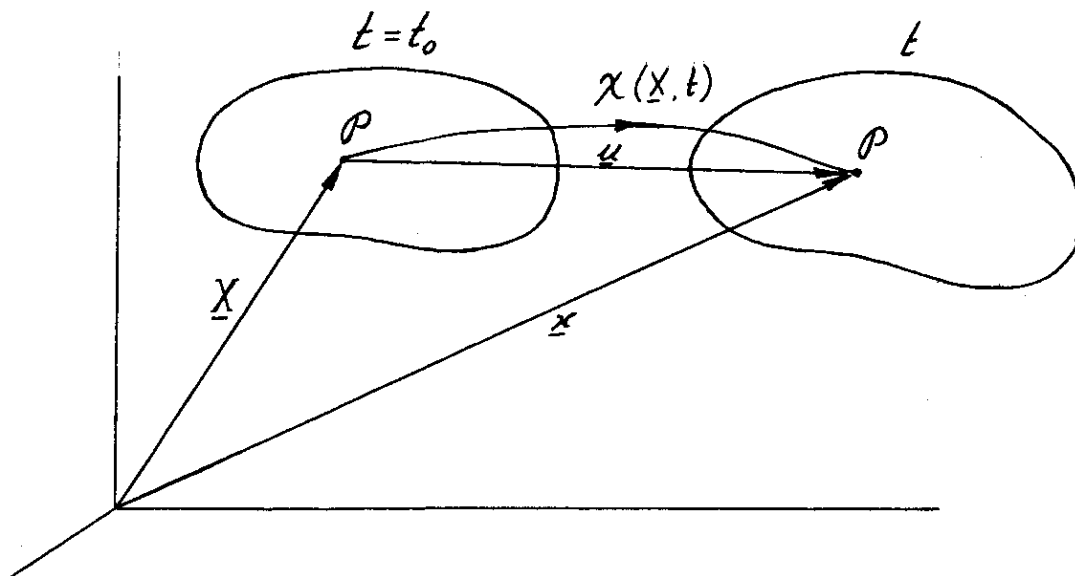
en treedt er dus dissipatie op. We zien hieruit dat een proces waarbij warmtegeleiding optreedt essentiëel irreversibel is.

## 7.5. Constitutieve vergelijkingen

### 7.5.1. Het niet-lineaire thermoelastische lichaam

We zullen in deze paragraaf constitutieve vergelijkingen voor het algemene elastische lichaam afleiden. Algemeen wil hier zeggen dat de deformaties groot mogen zijn (niet-lineaire theorie) en dat het materiaal noch isotroop noch homogeen hoeft te zijn. Een elastisch lichaam is een lichaam dat na het wegnemen van de belasting naar zijn oorspronkelijke (i.e. onbelaste) toestand terugkeert. We zeggen dat een elastisch lichaam een oneindig goed geheugen heeft. We zullen hier verder ook thermische invloeden in rekening brengen.

Voor we naar de constitutieve vergelijkingen gaan, geven we eerst een recapitulatie van enkele belangrijke begrippen uit de theorie van de eindige deformaties. (Dit onderwerp is al eerder behandeld in het Fysica 30 college van Prof. Esmeyer.)



We beschouwen een elastisch lichaam dat zich op  $t = t_0$  in de onbelaste, ongedeformeerde toestand bevindt (we noemen dit de referentie-toestand) en dat zich op tijdstip  $t$  in een gedeformeerde toestand bevindt.

We geven de positie van een materieel punt  $P$  van het lichaam in de referentie-toestand aan met  $\underline{X}$  (met componenten t.o.v. een cartesiaans assenstelsel  $X_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ ) en de positie van hetzelfde punt  $P$  in de gedeformeerde toestand ten tijde  $t$  met  $\underline{x}$  (componenten t.o.v. hetzelfde assenstelsel  $x_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ). We kunnen nu de toestand op tijdstip  $t$  zowel beschrijven in  $\underline{X}$  en  $t$ , we noemen dit de Lagrange- of materiële beschrijving, als in  $\underline{x}$  en  $t$ , dit is de Euler- of ruimtelijke beschrijving.

Dus

$$(63) \quad \underline{x} = \underline{x}(\underline{X}, t) ,$$

maar ook, omdat deze relatie voor elastische deformaties (zonder scheuren) omkeerbaar is

$$(64) \quad \underline{X} = \underline{X}(\underline{x}, t) .$$

We definiëren

$$(65) \quad x_{i,\alpha} = \frac{\partial x_i(\underline{X}, t)}{\partial X_\alpha} \text{ en } X_{\alpha,i} = \frac{\partial X_\alpha(\underline{x}, t)}{\partial x_i} .$$

Laat  $dS$  een infinitesimaal lijnelement voor de deformatie zijn en  $ds$  hetzelfde lijnelement na deformatie (op tijdstip  $t$ ) dan geldt

$$(66) \quad ds^2 = dx_i dx_i = C_{\alpha\beta} dX_\alpha dX_\beta ,$$

met

$$(67) \quad C_{\alpha\beta} := x_{i,\alpha} x_{i,\beta} ,$$

terwijl bovendien

$$(68) \quad ds^2 - dS^2 = 2E_{\alpha\beta} dX_\alpha dX_\beta ,$$

met

$$(69) \quad E_{\alpha\beta} := \frac{1}{2}(C_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) .$$

Hierin is  $E_{\alpha\beta}$  de Lagrange-deformatietensor. Dit is daarom een geschikte maat voor de deformatie omdat hij bij afwezigheid van vervormingen nul is.

We definiëren de Jacobiaan  $J$  van de deformatie door

$$(70) \quad J := \det[x_{i,\alpha}] .$$

Op grond van de omkeerbaarheid van (63) moet de Jacobiaan positief zijn:

$$(71) \quad J > 0 .$$

Zij  $dV$  het volume van een volume-element in de referentietoestand en  $dv$  het volume van hetzelfde element op tijdstip  $t$ , dan geldt

$$(72) \quad dv = JdV ,$$

of

$$(73) \quad J = \frac{dv}{dV} = \frac{\rho_0}{\rho} , \quad (\text{want } \rho_0 dV = \rho dv) ,$$

waarin  $\rho_0$  de dichtheid in de referentietoestand is.

De afleiding van constitutieve vergelijkingen voor een thermoelastisch medium zal worden gebaseerd op de volgende vier stappen. Deze stappen zijn ook fundamenteel voor de afleiding van constitutieve vergelijkingen voor andere materialen (bijv. gassen, Navier-Stokes-vloeistof etc.).

i) Entropie-ongelijkheid.

We nemen aan dat de entropie-ongelijkheid (57) geldt voor alle toelaatbare thermodynamische processen. Toelaatbaar wil hier zeggen dat de variabelen steeds moeten blijven voldoen aan de balanswetten. Zo moet bijvoorbeeld  $\rho$  steeds blijven voldoen aan (73).

ii) Onafhankelijke variabelen.

Het materiaal dat we willen beschouwen wordt in feite gekarakteriseerd door de keuze van een set van onafhankelijke variabelen. Voor een thermo-elastisch materiaal kiezen we hiervoor:

$$T, T_{,k}, x_{k,\alpha} .$$

Hierin kenmerken  $T$  en  $x_{k,\alpha}$  resp. het thermische en elastische karakter van het materiaal, terwijl  $T_{,k}$  is meegenomen om aan te geven dat het materiaal warmtegeleidend is. We veronderstellen nu dat de vrije energie  $f$  een functie is van deze variabelen, dus

$$(74) \quad f = f(T, T_{,k}, x_{k,\alpha}) .$$

iii) Equipresentie.

We nemen aan dat, zolang niet door de balanswetten en/of de entropie-ongelijkheid het tegendeel is bewezen, alle afhankelijke variabelen (in (57) zijn dat  $\rho$ ,  $s$ ,  $t_{ij}$  en  $h_i$ ) voor alle onafhankelijke variabelen afhangen. We noemen dit het principe van de equipresentie. In bijzonder betekent dat hier (bedenk dat volgens (73)  $\rho$  alleen van de deformaties afhangt) dat

$$(75) \quad s = s(T, T_{,k}, x_{k,\alpha}), \quad t_{ij} = t_{ij}(T, T_{,k}, x_{k,\alpha}), \quad h_i = h_i(T, T_{,k}, x_{k,\alpha}) .$$

iv) Objectiviteit.

Het is een fysisch triviale eis dat de eigenschappen van een bepaald materiaal niet mogen afhangen van de wijze waarop er naar dat materiaal wordt gekeken. Onder andere houdt dit in dat de vrije energie voor twee waarnemers, welke t.o.v. elkaar verschillende posities innemen, dezelfde waarde moet hebben. Voor twee zulke waarnemers verschillen niet de materiële coördinaten  $X_\alpha$  (deze zitten immers vast aan het lichaam en karakteriseren een materieel punt van het lichaam) maar wel de ruimtelijke coördinaten  $x_i$ . Immers deze geven de positie van een punt op tijdstip  $t$  in de ruimte aan en deze positievector wordt door twee waarnemers, welke t.o.v. elkaar verdraaid zijn, verschillend waargenomen. Zal de ene waarnemer een positievector  $\underline{x}$  waarnemen, dan zal de andere  $\bar{\underline{x}}$  waarnemen, waarbij

$$(76) \quad \bar{\underline{x}} = R^T \underline{x} \quad (\bar{x}_i = R_{ii} x_i) ,$$

waarin  $R$  de rotatiematrix is die de verdraaiing van de ene waarnemer t.o.v. de andere aangeeft.

Het principe van de objectiviteit stelt nu dat de vrije energie (en dientengevolge ook de constitutieve vergelijkingen) voor beide waarnemers dezelfde waarde moet hebben. Dus

$$(77) \quad f = f(T, T_{,k}, x_{k,\alpha}) = f(T, T_{,\bar{k}}, \bar{x}_{\bar{k},\alpha}) ,$$

waarin

$$(78) \quad T_{,\bar{k}} = \frac{\partial T}{\partial \bar{x}_{\bar{k}}} .$$

Voor we deze relatie verder gaan uitwerken, wijzen we er eerst nog op dat objectiviteit, welke is te beschouwen als invariantie t.a.v. de ruimte, een algemene fysische eis is, welke geldt voor elke soort materiaal. Dit in tegenstelling tot de invariantie t.a.v. de materie, welke we iets verderop zullen leren kennen, en welke alleen geldt voor isotrope materialen.

Met (76) kunnen we afleiden dat

$$T_{,\bar{k}} = \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{x}_{\bar{k}}} = R_{kk} T_{,k}$$

en

$$(79) \quad \bar{x}_{\bar{k},\alpha} = R_{kk} x_{k,\alpha} .$$

We zullen nu laten zien dat  $f$  voor beide waarnemers dezelfde waarde aanneemt indien

$$(80) \quad f = f(T, T_{,\alpha}, C_{\alpha\beta}) .$$

Immers

$$\begin{aligned} T_{,\alpha} &= T_{,k} x_{k,\alpha} = \\ &= T_{,k} \bar{x}_{k,\alpha} = R_{kk}^{-T} R_{lk} \bar{x}_{l,\alpha} = \delta_{kl} T_{,k} x_{l,\alpha} = T_{,k} x_{k,\alpha} , \end{aligned}$$

want  $R_{kk}^{-1} R_{lk} = \delta_{kl}$ , (of  $RR^T = I$ ).  $T_{,\alpha}$  wordt dus inderdaad door beide waarnemers gelijk waargenomen. Hetzelfde geldt voor  $C_{\alpha\beta}$ , want

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} x_{k,\alpha} x_{k,\beta} = \\ &= \frac{1}{2} \bar{x}_{k,\alpha} \bar{x}_{k,\beta} = \frac{1}{2} R_{kk}^{-1} R_{kl} x_{k,\alpha} x_{l,\beta} = \frac{1}{2} x_{k,\alpha} x_{k,\beta} . \end{aligned}$$

Hiermee is dus bewezen dat de representatie (80) objectief is. Dat deze representatie ook voldoende is, d.w.z. dat een objectieve representatie van  $T, T_{,k}, x_{k,\alpha}$  volledig wordt gegeven door  $T, T_{,\alpha}, C_{\alpha\beta}$  is veel moeilijker te bewijzen. We laten dit bewijs hier achterwege.

We gaan nu uit van (80), waaruit we met

$$(81) \quad \dot{C}_{\alpha\beta} = x_{k,\alpha} \dot{x}_{k,\beta} + \dot{x}_{k,\alpha} x_{k,\beta} = 2x_{k,\alpha} x_{l,\beta} v(k,l) ,$$

wat volgt uit (47), vinden

$$(82) \quad \dot{f} = \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial f}{\partial T_{,\alpha}} \dot{T}_{,\alpha} + 2 \frac{\partial f}{\partial C_{\alpha\beta}} x_{k,\alpha} x_{l,\beta} v(k,l) .$$

Substitueren we dit in de entropie-ongelijkheid (57) dan krijgen we

$$(83) \quad -\rho \left( \frac{\partial f}{\partial T} + s \right) \dot{T} - \frac{\partial f}{\partial T_{,\alpha}} \dot{T}_{,\alpha} + (t_{kl} - \rho \frac{\partial f}{\partial C_{\alpha\beta}} x_{k,\alpha} x_{l,\beta}) v(k,l) - \frac{h_k}{T} T_{,k} \geq 0 .$$

Aangezien deze ongelijkheid moet gelden voor alle mogelijke toelaatbare processen en aangezien in het linkerlid de grootheden  $\dot{T}, \dot{T}_{,\alpha}$  en  $v(k,l)$  hoogstens lineair voorkomen (bedenk dat  $\rho, f, s, t_{kl}$  en  $h_k$  niet van  $\dot{T}, \dot{T}_{,\alpha}$  en  $v(k,l)$  afhangen), moeten de coëfficiënten van deze laatste grootheden nul zijn, waaruit we achtereenvolgens vinden (vergelijk de discussie bij de afleiding van (55) en (56) in § 7.3)

$$(84) \quad \begin{aligned} s &= - \frac{\partial f}{\partial T} , \\ \frac{\partial f}{\partial T_{,\alpha}} &= 0 , \\ t_{ij} &= 2\rho \frac{\partial f}{\partial C_{\alpha\beta}} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} . \end{aligned}$$

Naar aanleiding van deze resultaten willen we nog een opmerking maken:



Uit (84)<sup>2</sup> volgt dat  $f$  niet van de temperatuursgradiënt  $T_{,\alpha}$  mag afhangen:

$$(85) \quad f = f(T, C_{\alpha\beta}) ,$$

en op grond van (84)<sup>1</sup> en (84)<sup>3</sup> geldt dit dan ook voor  $s$  en  $t_{ij}$ :

$$(86) \quad s = s(T, C_{\alpha\beta}), \quad t_{ij} = t_{ij}(T, C_{\alpha\beta}) .$$

Deze resultaten zouden er ons toe kunnen verleiden om maar van het begin af aan  $T_{,\alpha}$  uit de lijst van onafhankelijke variabelen weg te laten, dus om i.p.v. (80) uit te gaan van (85). In dat geval zou echter volgens het principe van de equipresentie ook

$$h_k = h_k(T, C_{\alpha\beta}) ,$$

moeten zijn. Indien echter  $h_k$  onafhankelijk is van  $T_{,k}$ , is de laatste term in (83) lineair in  $T_{,k}$ , zodat dan alleen altijd aan deze ongelijkheid is te voldoen als  $h_k = 0$ . We concluderen hieruit dat we, indien we  $T_{,\alpha}$  a priori als onafhankelijke variabele uitsluiten, we automatisch terechtkomen bij een niet thermisch geleidend, thermoelastisch medium. Indien we echter van (80) uitgaan, dus  $T_{,\alpha}$  wel meenemen, dan moeten we veronderstellen dat  $f$ ,  $s$  en  $t_{ij}$  in principe wel van  $T_{,\alpha}$  kunnen afhangen en dan zijn (85) en (86) bewezen resultaten, volgend uit de toepassing van de entropie-ongelijkheid.

Met de resultaten (84) blijft van de ongelijkheid (83) alleen nog over

$$(87) \quad -\frac{h_k}{T} T_{,k} = -\frac{1}{T} x_{\alpha,k} h_k T_{,\alpha} \geq 0 .$$

Aangezien  $h_k$  nog van  $T_{,\alpha}$  kan afhangen, volgt hieruit niet  $h_k = 0$ . Wel is aan deze ongelijkheid te voldoen door te stellen

$$(88) \quad x_{\alpha,k} h_k = -k_{\alpha\beta} T_{,\beta} , \quad (\Rightarrow h_i = -k_{\alpha\beta} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} T_{,j})$$

waarin  $k_{\alpha\beta}$  een positief-definiëte matrix is, die in principe nog van  $T$ ,  $T_{,\alpha}$  en  $C_{\alpha\beta}$  kan afhangen.

Voor praktische doeleinden is dikwijls de eenvoudiger vorm

$$(89) \quad h_i = -k T_{,i} ,$$

voldoende. Deze relatie wordt de wet van Fourier genoemd en de coëfficiënt  $k$ , welke meestal constant genomen wordt, maar die eventueel nog van  $T$  en/of  $C_{\alpha\beta}$  kan afhangen, is de warmtegeleidingscoëfficiënt. Aan de ongelijk (87) is nu voldaan als

$$(90) \quad k \geq 0 .$$

We wijzen er nog op dat in een niet-lineaire theorie de relatie (89) in feite niet helemaal correct is, omdat hij niet objectief is (want  $T_{,k}$  is geen objectieve grootheid).

Tenslotte kunnen we nog concluderen dat voor het geval het medium niet-warmtegeleidend is ( $h_i = 0$ , of  $k = 0$ ) in (83) het gelijkteken geldt. Dit betekent dat elk proces plaatsvindend in een niet-warmtegeleidend thermoelastisch medium reversibel is.

### 7.5.2. Het isotrope, niet-lineaire elastische lichaam

Alle resultaten van de vorige paragraaf gelden ook voor anisotrope media. In deze paragraaf zullen we ons beperken tot de niet-lineaire theorie van puur elastische, isotrope media. Een puur elastisch materiaal wordt gekenmerkt door

$$(91) \quad f = f(C_{\alpha\beta}) .$$

We noemen een medium isotroop, indien de eigenschappen van dat medium in alle richtingen dezelfde zijn. Dit betekent dat de eigenschappen van een isotroop lichaam niet mogen afhangen van de oriëntatie van de assen t.o.v. het lichaam (dit zijn de materiële coördinaten  $X_\alpha$ ). Dus voor twee verschillend georiënteerde materiële coördinatenstelsels  $X_\alpha$  en  $\bar{X}_\alpha$ , welke met elkaar gelieerd zijn via

$$(92) \quad \bar{X} = R^T X \quad (\bar{X}_\alpha = R_{\alpha\alpha} X_\alpha) ,$$

moet  $f$  dezelfde waarde hebben. In formule uitgedrukt geeft dit:

$$(93) \quad f = f(C_{\alpha\beta}) = f(C_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}) = f(R_{\alpha\bar{\alpha}} R_{\beta\bar{\beta}} C_{\alpha\beta}) .$$

We wijzen hier nogmaals op het verschil tussen isotropie (van het materiaal) en objectiviteit:

- i) isotropie: de eigenschappen zijn onafhankelijk van de oriëntatie van de assen in het lichaam (materiële invariantie);
- ii) objectiviteit: de eigenschappen zijn onafhankelijk van de oriëntatie van de assen in de ruimte (ruimtelijke invariantie).

Voor de uitwerking van de consequenties van de isotropie-eis op de constitutieve vergelijkingen voor de spanningen zullen we gebruikmaken van een lemma, dat we hierna zullen geven, maar dat we niet zullen bewijzen.

Voor dit lemma definiëren we de invarianten van  $C_{\alpha\beta}$  door

$$(94) \quad J_1 := C_{\alpha\alpha}; \quad J_2 := C_{\alpha\beta} C_{\beta\alpha}; \quad J_3 := C_{\alpha\beta} C_{\beta\gamma} C_{\gamma\alpha} .$$

Deze invarianten  $J_1$ ,  $J_2$  en  $J_3$  veranderen niet bij een draaiing van het  $X$ -assenkruis. Het bewijs hiervan is eenvoudig te geven m.b.v.

$$(95) \quad C_{\alpha\beta}^- = R_{\alpha\alpha}^- R_{\beta\beta}^- C_{\alpha\beta} \quad \text{en} \quad R_{\alpha\alpha}^- R_{\alpha\beta}^- = \delta_{\alpha\beta} .$$

(Ga dit zelf na). (Er zijn nog andere uitdrukkingen voor de invarianten mogelijk, en ook wel in gebruik, maar dit zijn altijd lineaire combinaties van  $J_1$ ,  $J_2$  en  $J_3$  als gegeven in (94)).

Het lemma dat we hier zullen gebruiken luidt nu als volgt:

Lemma.  $f(C_{\alpha\beta})$  is een isotrope functie van  $C_{\alpha\beta}$  dan en alleen dan indien

$$(96) \quad f = f(J_1, J_2, J_3) .$$

Dat deze representatie isotroop is, is triviaal (immers  $J_1$ ,  $J_2$  en  $J_3$  zijn invariant t.a.v. assendraaiingen), maar dat dit ook de enige, volledige representatie is, is in het geheel niet triviaal.

Met (96) kan (84)<sup>3</sup> worden omgewerkt tot

$$(97) \quad t_{ij} = 2\rho x_{i,\alpha} x_{j,\beta} \left\{ \frac{\partial f}{\partial J_1} \frac{\partial J_1}{\partial C_{\alpha\beta}} + \frac{\partial f}{\partial J_2} \frac{\partial J_2}{\partial C_{\alpha\beta}} + \frac{\partial f}{\partial J_3} \frac{\partial J_3}{\partial C_{\alpha\beta}} \right\} .$$

Uit de definities (94) volgt

$$(98) \quad \frac{\partial J_1}{\partial C_{\alpha\beta}} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \frac{\partial J_2}{\partial C_{\alpha\beta}} = 2C_{\alpha\beta}, \quad \frac{\partial J_3}{\partial C_{\alpha\beta}} = 3C_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta},$$

waarmee (97) wordt

$$(99) \quad t_{ij} = 2\rho x_{i,\alpha} x_{j,\beta} \left\{ \frac{\partial f}{\partial J_1} \delta_{\alpha\beta} + 2 \frac{\partial f}{\partial J_2} C_{\alpha\beta} + 3 \frac{\partial f}{\partial J_3} C_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta} \right\} .$$

Deze relatie is de constitutieve vergelijking voor een zuiver elastisch, isotroop medium. We wijzen er nog op dat dit resultaat ook nog geldig blijft indien  $f$  van de temperatuur afhangt, dus voor

$$f = f(T, C_{\alpha\beta}) .$$

### 7.5.3. Het lineair elastische lichaam

In deze paragraaf zullen we de resultaten van de vorige paragraaf gaan lineariseren voor het praktisch zeer belangrijke geval van kleine deformaties.

We voeren in de verplaatsing  $u$  van  $X$  naar  $x$  door

$$(100) \quad \underline{x} = \underline{X} + \underline{u}, \text{ of } x_i = \delta_{i\gamma} (X_\alpha + u_\alpha) = \delta_{i\alpha} X_\alpha + u_i .$$

Hiermee kunnen we  $C_{\alpha\beta}$  uitschrijven tot

$$(101) \quad C_{\alpha\beta} = x_{i,\alpha} x_{i,\beta} = \delta_{ij} (X_\gamma + u_\gamma)_{,\alpha} \delta_{i\delta} (X_\delta + u_\delta)_{,\beta} = \\ = (\delta_{i\alpha} + \delta_{i\gamma} u_{\gamma,\alpha}) (\delta_{i\beta} + \delta_{i\delta} u_{\delta,\beta}) = \delta_{\alpha\beta} + u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha} + u_{\gamma,\alpha} u_{\gamma,\beta} .$$

In zeer veel gevallen, en dit zijn bovendien praktisch de meest belangrijke, geldt dat

$$(102) \quad \epsilon := \|u_{\alpha,\beta}\| \ll 1 .$$

(Voor  $\|u_{\alpha,\beta}\|$  mogen we, bijvoorbeeld, de absolute waarde van het grootste element van de matrix  $\{u_{\alpha,\beta}\}$  nemen.)

Voor een technisch belangrijk materiaal als staal kan  $\epsilon$ , binnen het elastische gebied, hooguit een waarde in de orde van  $10^{-3}$  bereiken.

In de lineaire elasticiteitstheorie zullen we nu aannemen dat steeds aan (102) is voldaan en zullen we alle termen welke  $O(\epsilon^2)$  zijn verwaarlozen.

In de lineaire theorie wordt (101) dus

$$(103) \quad C_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha} + O(\epsilon^2) \cong \delta_{\alpha\beta} + u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha} = \delta_{\alpha\beta} + 2\tilde{E}_{\alpha\beta} ,$$

met

$$(104) \quad \tilde{E}_{\alpha\beta} := \frac{1}{2}(u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha}) .$$

In (103) en (104) zijn de differentiaties in principe naar  $\underline{X}$ . In de lineaire theorie maakt het echter geen verschil meer of we deze differentiaties nemen naar de Lagrange coördinaten  $\underline{X}$  of naar de Euler coördinaten  $\underline{x}$ . Immers:

$$(105) \quad u_{\alpha,\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial X_\beta} = \delta_{i\alpha} u_{i,j} (\delta_{j\beta} + \frac{\partial u_j}{\partial X_\beta}) = \delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} u_{i,j} + O(\epsilon^2) \cong \delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} u_{i,j} ,$$

of, recapitulerend,

$$(106) \quad \frac{\partial \underline{u}}{\partial \underline{X}} \cong \frac{\partial \underline{u}}{\partial \underline{x}} .$$

Hiermee kunnen we nu de constitutieve vergelijking voor de spanning, (84)<sup>3</sup>, gaan lineariseren.

Met (100) krijgen we

$$(107) \quad x_{i,\alpha} = \delta_{i\alpha} + u_{i,\alpha}$$

en met (73) en

$$(108) \quad J = \det[x_{i,\alpha}] = \det[\delta_{i\alpha} + u_{i,\alpha}] = 1 + u_{\gamma,\gamma} = 1 + \tilde{E}_{\gamma\gamma},$$

krijgen we

$$(109) \quad \rho = \frac{\rho_0}{J} \cong \rho_0 (1 - \tilde{E}_{\gamma\gamma}).$$

Hiermee en met (103) wordt (84)<sup>3</sup>

$$(110) \quad t_{ij} = 2\rho \frac{\partial f}{\partial C_{\alpha\beta}} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} = \rho_0 \frac{\partial f}{\partial \tilde{E}_{\alpha\beta}} \delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} (1 + O(\varepsilon)).$$

We moeten nu echter bedenken dat in de lineaire theorie niet alleen de deformaties klein zijn, maar ook de spanningen. Aangezien de spanningen, in tegenstelling tot de deformaties, géén dimensieloze grootheden zijn, moeten we dit begrip "klein" nader specificeren (de numerieke waarde van een spanning kan in het ene eenhedenstelsel best klein zijn, maar in een ander stelsel groot). We moeten daarom de spanning normeren op de een of andere elasticiteitsconstante, bijvoorbeeld de elasticiteitsmodulus E. Indien we dus zeggen: "de spanningen zijn klein" dan bedoelen we expliciet:

$$(111) \quad \frac{1}{E} \|t_{ij}\| = O(\varepsilon) \ll 1.$$

Passen we dit toe op (110), dan zien we dat ook  $\rho_0 \frac{\partial f}{\partial \tilde{E}_{\alpha\beta}}$  klein moet zijn, zodat in de lineaire benadering (110) moet luiden

$$(112) \quad t_{ij} \cong \rho_0 \frac{\partial f}{\partial \tilde{E}_{\alpha\beta}} \delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} = \rho_0 \frac{\partial f}{\partial e_{ij}},$$

waarin

$$(113) \quad e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}),$$

(deze is in de lineaire benadering identiek met  $\tilde{E}_{\alpha\beta}$ ).

Als volgende stap nemen we nu aan dat we de vrije energie f kunnen ontwikkelen als een polynoom in  $e_{ij}$ . Voor een lineaire theorie kunnen we deze polynoom afbreken na de kwadratische termen (bedenk dat f naar  $e_{ij}$  moet worden gedifferentieerd om de spanningen te verkrijgen). Dus

$$(114) \quad \rho_0 f = a + b_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl}.$$

In deze ontwikkeling is de eerste term: a, irrelevant, want komt niet meer voor in (112), en mag daarom nul genomen worden. De tweede term  $b_{ij} e_{ij}$  geeft, na substitutie in (112), een spanning

$$t_{ij} = b_{ij},$$

welke onafhankelijk is van  $e_{ij}$ . Dit betekent dat deze spanning ook nog kan

optreden in het ongedeformeerde lichaam ( $e_{ij} \equiv 0$ ); we noemen dit daarom een restspanning. In een elastisch lichaam kunnen geen restspanningen optreden (in een plastisch lichaam wèl) en daarom moet in (114)  $b_{ij} = 0$  worden genomen. Hiermee reduceert (114) tot

$$(115) \quad \rho_0 f = \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl} .$$

Hiermee kan (112) worden uitgewerkt tot

$$(116) \quad t_{ij} = c_{ijkl} e_{kl} ,$$

de algemene vorm van de wet van Hooke.

Opmerking. Uit de voorgaande analyse, en speciaal de discussie rond (105) en (106), zal het duidelijk zijn dat we in de lineaire theorie de configuraties  $\underline{x}$  en  $\underline{X}$  mogen identificeren. Voor praktische berekeningen heeft dit het zeer grote voordeel dat we in de lineaire theorie de randvoorwaarden mogen betrekken op het ongedeformeerde oppervlak.

De constitutieve vergelijking (116) geldt voor een willekeurig anisotroop medium. In Deel 1, § 2.5.2, hebben we laten zien hoe deze vergelijkingen reduceren in geval van een isotroop lichaam.

In dat geval zijn er slechts twee onafhankelijke elasticiteitscoëfficiënten (de Lamé-parameters  $\lambda$  en  $\mu$ ) en ziet de tensor  $c_{ijkl}$  er als volgt uit

$$(117) \quad c_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) ,$$

en krijgt de wet van Hooke de vorm

$$(118) \quad t_{ij} = \lambda \delta_{ij} e_{kk} + 2\mu e_{ij} .$$

We besluiten deze paragraaf met een opmerking over objectiviteit: in principe is de lineaire wet (116) niet objectief, omdat de variabelen  $e_{ij}$  geen objectieve grootheden zijn. We hebben in het voorgaande echter gezien dat de verschillen tussen de niet objectieve  $e_{ij}$ 's en de wel objectieve  $E_{\alpha\beta}$  van de tweede orde zijn, en daarom mogen de vergelijkingen (116), en dus ook (118), binnen het kader van de lineaire theorie als objectief worden beschouwd.

7.5.4. Het lineair thermoelastische lichaam

De constitutieve vergelijkingen (84) voor het algemene, niet-lineaire thermoelastische lichaam kunnen ook worden gelineariseerd. We zullen er hierbij van uitgaan dat niet alleen de deformaties klein zijn, maar dat ook de verschillen tussen de temperatuur  $T$  en de uniforme, constante begintemperatuur  $T_0$  klein zijn, dus

$$(119) \quad \frac{|T - T_0|}{T_0} \ll 1 .$$

Voor een lineaire theorie worden de constitutieve vergelijkingen (84), zoals in de vorige paragraaf gezien,

$$(120) \quad s = - \frac{\partial f}{\partial T} , \quad t_{ij} = \rho_0 \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} .$$

Voor de vrije energie  $f$  nemen we een kwadratisch polynoom van de volgende vorm

$$(121) \quad f = f(T, e_{ij}) = \frac{1}{2} a (T - T_0)^2 + \frac{1}{\rho_0} b_{ij} (T - T_0) e_{ij} + \frac{1}{2\rho_0} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl} .$$

Voor een isotroop medium nemen we voor de coëfficiënten in (121) (de motivatie voor deze keuze volgt verderop)

$$a = - \frac{c_e}{T_0} , \quad b_{ij} = -\alpha \delta_{ij} (\lambda + \frac{2}{3} \mu) = -\alpha \delta_{ij} K_T ,$$

$$(122) \quad c_{ijkl} = \lambda_T \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu_T (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) .$$

Hierin is  $c_e$  de soortelijke warmte bij constante deformaties (te vergelijken met  $c_V$  voor een homogene compressie),  $\alpha$  de uitzettingscoëfficiënt,  $\lambda_T$  en  $\mu_T$  de Lamé-parameters bij constante temperatuur en  $K_T$  de compressiemodulus bij constante temperatuur.

Met (121) en (122) geeft (120)

$$(123) \quad s = c_e \frac{(T - T_0)}{T_0} + \frac{1}{\rho_0} \alpha K_T e_{kk} ,$$

$$t_{ij} = \lambda_T \delta_{ij} e_{kk} + 2\mu_T e_{ij} - \alpha K_T \delta_{ij} (T - T_0) .$$

Uit (123)<sup>1</sup> zien we dat  $c_e$  inderdaad de soortelijke warmte bij constante  $e_{ij}$  is, indien we deze grootheid, voor een lineaire theorie, definiëren als

$$(124) \quad c_e = T_0 \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{ij} .$$

Opmerking. Aangezien volgens (123)<sup>1</sup> de entropie  $s$  alleen van de volumeverandering  $e_{kk}$  afhangt is

$$(125) \quad c_e \equiv c_v .$$

Dat  $\alpha$  de uitzettingscoëfficiënt is volgt direct uit (123)<sup>2</sup> door daarin  $t_{ij} = 0$  en  $i = j$  te nemen.

We kunnen deze constitutieve vergelijkingen substitueren in de locale balanswetten voor impuls en energie en krijgen dan een stelsel vergelijkingen voor  $T$  en  $u_i$ .

De gelineariseerde impulswet geeft

$$(126) \quad \rho_0 \ddot{u}_i = t_{ij,j} = \lambda_T e_{kk,i} + 2\mu_T e_{ij,j} - \alpha K_T T_{,i} = \mu_T u_{i,jj} + (\lambda_T + \mu_T) u_{j,ji} - \alpha K_T T_{,i}$$

De energie-balans (31) werken we eerst nog iets verder uit. Met  $u = f + Ts$ , en (84) en (85) krijgen we

$$(127) \quad \rho \dot{u} = \rho \dot{f} + \rho T \dot{s} + \rho \dot{T} s = \rho \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} + \rho \frac{\partial f}{\partial c_{\alpha\beta}} \dot{c}_{\alpha\beta} + \rho T \dot{s} + \rho \dot{T} s = t_{ij}^v(i,j) + \rho T \dot{s} ,$$

waarmee (31) wordt

$$(128) \quad \rho T \dot{s} = \rho r - h_{i,i} ,$$

de gereduceerde energie-balans, welke algemeen geldig is, dus ook voor niet-lineaire media.

Door hierin (123)<sup>1</sup> en de, lineaire, wet van Fourier (89) te substitueren krijgen we

$$(129) \quad c_v \dot{T} = r + \frac{k}{\rho_0} T_{,ii} - \frac{\alpha}{\rho_0} T_0 K_T \dot{u}_{k,k} .$$

De laatste term in (129) is de warmte-ontwikkeling door compressie.

Met (126) en (129) hebben we vier vergelijkingen voor de vier onbekenden  $T$  en  $u_i$ .

Het toepassingsgebied van de theorie van de thermoelastische media kan op de volgende manier worden onderverdeeld:

- i) Statische, uniforme toestanden: in dit geval is de temperatuur constant ( $\dot{T} = 0$ ) en uniform ( $T_{,i} = 0$ ). Er is dan dus geen warmtegeleiding en het enige thermische effect is de uitzetting van het lichaam.



ii) Statische, niet-uniforme toestanden: nu is nog wél  $\partial/\partial t = 0$ , maar  $T_{,i} \neq 0$ . Er is nu wel een warmtestroom en de warmte zal stromen van hogere temperaturen naar lagere (dit volgt uit de eis dat  $k > 0$  moet zijn, en dus in feite uit de entropie-ongelijkheid). De energiewet (129) wordt voor een statische toestand:

$$(130) \quad T_{,ii} = \Delta T = - \frac{\rho_0 r}{k} ,$$

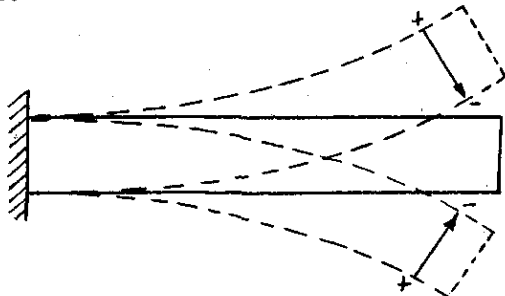
of  $\Delta T = 0$  bij afwezigheid van warmtebronnen ( $r = 0$ ).

iii) Dynamische processen: in dat geval gelden de vergelijkingen (126) en (129) volledig. Deze problemen zijn veel ingewikkelder, omdat er een koppeling optreedt tussen het mechanische en het thermische systeem (de laatste termen in (126) en (129)). Zo wordt bijvoorbeeld de temperatuursverdeling beïnvloed door de term:  $-\frac{\alpha}{\rho_0} T_0 K_{,k} \dot{u}_{,k}$  in (129). Dikwijls is de invloed van deze term echter erg klein en hij wordt daarom voor praktische problemen dikwijls verwaarloosd. In dat geval kunnen we de temperatuursverdeling bepalen uit

$$(131) \quad c_V T = r + \frac{k}{\rho_0} T_{,ii} ,$$

dus onafhankelijk van de deformaties. De aldus gevonden temperatuursverdeling  $T(\underline{x}, t)$  geeft dan in (126) aanleiding tot een soort thermische volumekracht:  $-\alpha K_{,i} T_{,i}$ .

We besluiten deze paragraaf met een voorbeeld waarin de koppelingseffecten wel een rol spelen. We beschouwen een rechte balk welke buigtrillingen uitvoert:



Door de trillingen van de staaf treden er volumeveranderingen op. Zo zal in de bovenste stand de bovenste vezel worden samengedrukt en daardoor warmer worden en de onderste vezel worden uitgerekt en daardoor afkoelen. Er treedt dan dus een temperatuursverschil op en daardoor gaat er warmte stromen van de bovenste vezel naar de onderste. Er is echter nog een effect: doordat de bovenste vezel warmer wordt zal er daar t.g.v. de thermische uitzetting een

volumevergroting plaatsvinden. Analooq treedt er in de onderste vezel een volumeverkleining op. Deze effecten zijn dus tegengesteld aan de effecten t.g.v. de trilling zelf: zij werken dus de trilling tegen. We noemen dit effect: thermische demping.

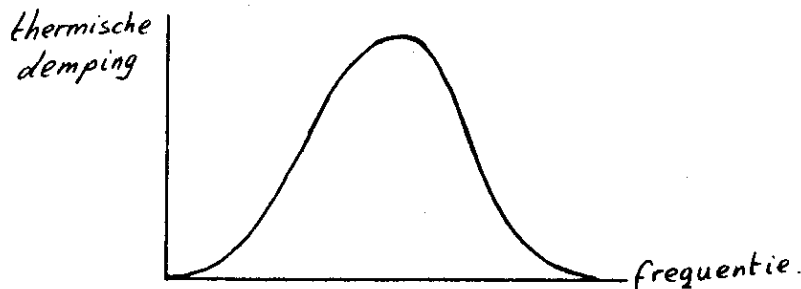
In de onderste stand gebeuren dezelfde effecten, maar in tegengestelde richting. Dit betekent dat gedurende een halve trillingstijd de warmtestroom van richting omkeert. Indien de balk zeer langzaam trilt, heeft de warmtestroom voldoende tijd om de temperatuur te nivelleren: de toestand zal dan nagenoeg isotherm blijven. Dus:

*langzame trilling → isotherm proces .*

Indien de balk daarentegen zeer snel trilt, moet ook de warmtestroom zeer snel van richting veranderen en heeft daardoor nauwelijks tijd om plaats te vinden. De  $h_i$  zal dus zeer klein blijven en dan is volgens (128) ( $r$  is hier identiek nul) ook  $\dot{s} \approx 0$ , oftewel de entropie blijft constant: de toestand is adiabatisch. Dus:

*snelle trilling → adiabatisch proces .*

In het tussenliggende gebied zullen de dempingseffecten een grote rol spelen. De thermische demping is maximaal indien de halve trillingstijd van dezelfde orde van grootte is als de tijd die de warmte nodig heeft om van boven naar beneden te stromen. Deze beschouwingen leiden tot nevenstaande grafiek.



#### 7.5.5. De visceuze vloeistof

We beperken ons in deze paragraaf tot de lineaire theorie van een visceuze vloeistof met thermische eigenschappen. We zullen aannemen dat de vloeistof warmtegeleidend is.

We gaan weer uit van de entropie-ongelijkheid (57)

$$(132) \quad -\rho \dot{f} - \rho s \dot{T} + t_{ij} v_{i,j} - \frac{h_i T_{,i}}{T} \geq 0 .$$

We nemen aan dat we een visceuze vloeistof kunnen karakteriseren door de volgende set van onafhankelijke variabelen:

$$\rho^{-1}, v_{(i,j)}, T, T_{,i} .$$

De variabele  $\rho^{-1}$  (we hadden ook  $\rho$  kunnen nemen, maar  $\rho^{-1}$  heeft rekenkundige voordelen) geeft aan dat de eigenschappen van de dichtheid afhangen, d.w.z. dat we toelaten dat de vloeistof compressibel is;  $v_{(i,j)}$  karakteriseert het visceuze karakter (neemt in feite de rol over van  $C_{\alpha\beta}$  voor het elastische lichaam) van de vloeistof en  $T$  en  $T_{,i}$  (voor de warmtegeleiding) staan voor de thermische eigenschappen. We moeten hier  $v_{(i,j)}$  nemen en niet  $v_{i,j}$  omdat deze laatste nog de rotaties ( $\equiv v_{[i,j]}$ ) bevat en daardoor, zelfs in een lineaire theorie, niet objectief is.

We nemen dus

$$(133) \quad f = f(\rho^{-1}, v_{(i,j)}, T, T_{,i}) ,$$

en op grond van de equipresentie hangen dan ook  $s$ ,  $t_{ij}$  en  $h_i$  van deze grootheden af.

Dan is

$$(134) \quad \dot{f} = \frac{\partial f}{\partial \rho^{-1}} \dot{(\rho^{-1})} + \frac{\partial f}{\partial v_{(i,j)}} \dot{v}_{(i,j)} + \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial f}{\partial T_{,i}} \dot{T}_{,i} .$$

Op grond van de massa-balans:

$$\dot{\rho} = -\rho v_{k,k} ,$$

geldt

$$(135) \quad \dot{(\rho^{-1})} = -\frac{\dot{\rho}}{\rho^2} = \frac{1}{\rho} v_{k,k} .$$

Substitutie van (134) en (135) in (132) levert

$$(136) \quad (t_{ij} - \delta_{ij} \frac{\partial f}{\partial (\rho^{-1})}) v_{i,j} - \rho (s + \frac{\partial f}{\partial T}) \dot{T} - \rho \frac{\partial f}{\partial T_{,i}} \dot{T}_{,i} + \\ - \rho \frac{\partial f}{\partial v_{(i,j)}} \dot{v}_{(i,j)} - \frac{h_i T_{,i}}{T} \geq 0 .$$

Op de gebruikelijke wijze, bedenk dat  $T$ ,  $T_{,i}$  en  $\dot{v}_{(i,j)}$  hoogstens lineair voorkomen, kunnen we hieruit concluderen

$$(137) \quad s = -\frac{\partial f}{\partial T} ,$$

en

$$(138) \quad \frac{\partial f}{\partial T_{,i}} = \frac{\partial f}{\partial v_{(i,j)}} = 0 .$$

Dus  $f$ , en dan ook de entropie  $s$ , mogen niet van  $T_{,i}$  en  $v_{(i,j)}$  afhangen:

$$(139) \quad f = f(\rho^{-1}, T), \quad s = s(\rho^{-1}, T) .$$

De eerste coëfficiënt van (136) mogen we niet nul stellen, omdat  $t_{ij}$  nog wel van  $v_{(i,j)}$  kan afhangen (in feite is dit juist karakteristiek voor een visceuze vloeistof). Van (136) blijft dan over

$$(140) \quad (t_{ij} - \delta_{ij} \frac{\partial f}{\partial(\rho^{-1})}) v_{i,j} - \frac{h_{i,T,i}}{T} \geq 0 .$$

Het is nu niet meer mogelijk om op eenduidige wijze uit deze ongelijkheid constitutieve relaties als (137) af te leiden. We kunnen echter wel een bepaalde keuze doen, welke fysisch aanvaardbaar is, en waarmee aan (140) wordt voldaan.

Voor de warmtestroom nemen we dan meestal de wet van Fourier, terwijl we aan het eerste deel van de ongelijkheid trachten te voldoen door de spanning  $t_{ij}$  te splitsen in een stuk dat alleen van  $\rho^{-1}$  en  $T$  afhangt, plus een stuk dat lineair is in  $v_{(i,j)}$ . We nemen de spanningen onafhankelijk van  $T_{,i}$ . Het eerste stuk noemen we de thermodynamische druk  $\Pi$  en is gedefinieerd door

$$(141) \quad \Pi = \Pi(\rho^{-1}, T) = - \frac{\partial f}{\partial \rho^{-1}} .$$

Voor het tweede, visceuze of dissipatieve stuk van de spanningstensor schrijven we (we nemen de vloeistof isotroop; vergelijk de wet van Hooke voor een isotroop elastisch medium)

$$(142) \quad t_{ij}^{(d)} = \lambda_V v_{k,k} \delta_{ij} + 2\mu_V v_{(i,j)} .$$

Hierin wordt  $\lambda_V$  de volume-viscositeit en  $\mu_V$  de, gewone, viscositeit genoemd. In de praktijk is  $\mu_V$  meestal veel groter dan  $\lambda_V$ .

De totale spanningstensor wordt dan

$$(143) \quad t_{ij} = -\Pi \delta_{ij} + \lambda_V v_{k,k} \delta_{ij} + 2\mu_V v_{(i,j)} ,$$

en hiermee en met de wet van Fourier gaar (140) over in

$$\lambda_V (v_{k,k})^2 + 2\mu_V v_{(i,j)} v_{(i,j)} + k \frac{T_{,i,T,i}}{T} \geq 0 .$$

In de praktijk zijn  $\lambda_V$ ,  $\mu_V$  en  $k$  positieve constanten, zodat dan altijd aan (144) is voldaan.

Voor een ideale vloeistof zijn  $\lambda_V$ ,  $\mu_V$  en  $k$  nul. In dat geval geldt in (144) het gelijkteken. Een proces met een ideale vloeistof is dus altijd reversibel.

Voor een Navier-Stokes-vloeistof wordt  $\lambda_V$  gelijk aan nul genomen:

$$(145) \quad t_{ij} = -\Pi \delta_{ij} + 2\mu_V v_{(i,j)} .$$

We wijzen er tot slot nog op dat de thermodynamische druk  $\Pi$  niet gelijk is aan de hydrostatische druk  $p = -\frac{1}{3} t_{kk}$ . Immers, volgens (143) is

$$\text{of} \quad t_{kk} = -3p = -3\Pi + 3\lambda_V v_{k,k} + 2\mu_V v_{k,k} ,$$

$$(146) \quad \Pi = p + (\lambda_V + \frac{2}{3} \mu_V) v_{k,k} .$$

Voor een incompressibele vloeistof geldt echter  $v_{k,k} = 0$  en dan is dus wel

$$\Pi = p .$$

Voor een incompressibele Navier-Stokes vloeistof wordt dus de constitutieve vergelijking voor de spanningen

$$(147) \quad t_{ij} = -p \delta_{ij} + 2\mu_V v_{(i,j)} .$$

In dit geval is echter  $p$  een essentiële onbekende van het probleem geworden, welke niet meer uit (141) volgt (een incompressibele vloeistof mag niet van  $\rho^{-1}$ , of  $\rho$ , afhangen), maar welke volgt uit de incompressibiliteitsvoorwaarde

$$(148) \quad v_{k,k} = 0 .$$

Voor een incompressibele vloeistof mag  $f$  dus alleen nog van  $T$  afhangen. Kiezen we

$$(149) \quad f = f(T) = -\frac{1}{2} c \frac{(T - T_0)^2}{T_0} ,$$

dan krijgen we

$$(150) \quad s = c \frac{(T - T_0)}{T_0} .$$

(Bedenk dat voor een incompressibel medium  $c_p \equiv c_V$ .)

Substitueren we (147) en (150) in de balanswetten voor de impuls en de energie, in de vorm (128), dan krijgen we weer de balanswetten (19) en (20) uit § 2.3, Deel 1.

RECAPITULATIE

Locale eerste hoofdwet

$$\rho \dot{u} = t_{ij} v_{i,j} + \rho r - h_{i,i} ,$$

locale tweede hoofdwet

$$\rho T \sigma = -\rho \dot{u} + t_{ij} v_{i,j} + \rho T \dot{s} - \frac{h_{i,i} T}{T} \geq 0 ,$$

of, met  $f = u - Ts$ ,

$$\rho T \sigma = -\rho \dot{f} - \rho s \dot{T} + t_{ij} v_{i,j} - \frac{h_{i,i} T}{T} \geq 0 . \text{ (Clausius-Duhem-ongelijkheid)}$$

Een proces is reversibel dan en slechts dan als

$$\sigma = 0 .$$

Constitutieve vergelijkingen

Thermoelastisch materiaal:

algemeen:  $f = f(T, C_{\alpha\beta})$ ,

$$s = - \frac{\partial f}{\partial T} , \quad t_{ij} = 2\rho \frac{\partial f}{\partial C_{\alpha\beta}} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} , \quad h_i = -k_{\alpha\beta} x_{i,\alpha} T_{,\beta} ;$$

isotroop:  $f = f(T, J_1, J_2, J_3)$ ,

$$t_{ij} = 2\rho x_{i,\alpha} x_{j,\beta} \left\{ \frac{\partial f}{\partial J_1} \delta_{\alpha\beta} + 2 \frac{\partial f}{\partial J_2} C_{\alpha\beta} + 3 \frac{\partial f}{\partial J_3} C_{\alpha\gamma} C_{\gamma\beta} \right\} ,$$

lineair:

$$s = c_V \frac{(T - T_0)}{T_0} + \frac{1}{\rho_0} \alpha K_T e_{kk} ,$$

$$t_{ij} = \lambda_T \delta_{ij} e_{kk} + 2\mu_T e_{ij} - \alpha K_T \delta_{ij} (T - T_0) .$$

Visceuze vloeistof:  $f = f(\rho^{-1}, T)$ ,

$$s = - \frac{\partial f}{\partial T} ,$$

$$t_{ij} = -\Pi \delta_{ij} + \lambda_V v_{k,k} \delta_{ij} + 2\mu_V v_{(i,j)} .$$

VRAGEN

1. Op grond van welk postulaat kunnen uit de entropie-ongelijkheid constitutieve relaties ( $\equiv$  gelijkheden) worden afgeleid? Beschrijf in het kort deze methode.
2. Wanneer is een proces reversibel? Bewijs dat voor een zuiver elastisch medium elk proces reversibel is.
3. Kan een homogeen proces irreversibel zijn?  
Kan een inhomogeen proces reversibel zijn?  
Geef voorbeelden.
4. Wat is het verschil tussen objectiviteit en isotropie (van het materiaal)?  
Bewijs dat de wet van Fourier:

$$k_i = -kT_{,i} ,$$

in een niet-lineaire theorie niet objectief is.

5. Hoe luidt het principe van de equipresentie.

LITERATUUR

- M.W. Zemanski, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill Kogakusha, LTD, Tokyo  
(int. Stud. Ed.), 1968.
- M.M. Abbott & H.C. van Ness, Thermodynamics (Schaum's outline series), McGraw-Hill, 1976. (Bevat veel uitgewerkte opgaven.)
- H.A. Buchdahl, Concepts of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York, 1966.
- H.B. Callen, Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- A.B. Pippard, Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York, 1957.
- I.N. Sneddon, Elements of Partial Differential Equations, McGraw-Hill, 1957  
(pp. 33 t/m 43).